

SÉRIE A, N° 1993

N° D'ORDRE :

2860

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

H. NORMANT

Agrégé de l'Université

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA FURFURYLATION DES PHÉNOLS;
APPLICATION A DIVERSES SYNTHÈSES DANS LA
SÉRIE DU PROPYL- α COUMARANNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juin 1942 devant la Commission d'examen.

MM. G. DUPONT *Président.*

E. DARMOIS } *Examineurs.*
CH. PRÉVOST..... }

LAVAL
IMPRIMERIE BARNÉOUD ET C^{ie}

1942



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551805_0044

SÉRIE A, N° 1993

N° D'ORDRE :

2860

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

H. NORMANT

Agrégé de l'Université

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA FURFURYLATION DES PHÉNOLS;
APPLICATION A DIVERSES SYNTHÈSES DANS LA
SÉRIE DU PROPYL- α COUMARANNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juin 1942** devant la Commission d'examen.

MM. G. DUPONT *Président.*

E. DARMOIS } *Examineurs.*
CH. PRÉVOST.... }

LAVAL
IMPRIMERIE BARNÉOUD ET C^{ie}

—
1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires.... { M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.

Doyen..... P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des Fonctions.

Professeurs honoraires.	{	Léon BRILLOUIN.	ABRAHAM.	CAULLERY.
		AUGER..	Ch. FABRY.	E. CARTAN.
		DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.
		G. BERTRAND.		

PROFESSEURS



Charles PÉREZ....	T Zoologie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. JULIA.....	T Analyse supérieure.	CHAZY.....	T Mécanique analytique.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T Géométrie supérieure.	CROZE.....	Recherches physiques.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
G. BRUHAT.....	T Physique.	VALIRON.....	T Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DERBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
L. DUNOYER.....	T Chimie-Physique.	VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	G. DARMOIS.....	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	T Calcul des probabilités et Physique Mathématique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES.....	T Recherches physiques.
FOCH.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	GRASSE.....	T Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).	PRÉVOST.....	Chimie organique.
De BROGLIE.....	T Théories physiques.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	WYART.....	Minéralogie.
VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER.....	Zoologie.
COMBES.....	T Physiologie végétale.	MANGENOT.....	Biologie végétale (P.C.B.).
GARNIER.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	P. AUGER.....	Physique.
PÉRÈS.....	Mécanique rationnelle.	MONNIER.....	Physiologie générale.
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	PIVTEAU.....	Géologie.
TOUSSAINT.....	Technique aéronautique	ROCARD.....	Physique.
		H. CARTAN.....	Calcul Différentiel.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MONSIEUR G. DUPONT
Professeur à la Sorbonne et à l'École Normale Supérieure.

Respectueux hommage.

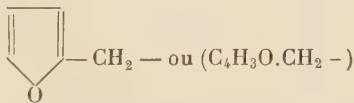
A MA FEMME

RECHERCHES SUR LA FURFURYLATION DES PHÉNOLS APPLICATION A DIVERSES SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DU PROPYL- α COUMARANNE

par H. NORMANT
Agrégré de l'Université.

INTRODUCTION

Le remplacement d'un atome d'hydrogène dans une molécule organique par les radicaux allyle et benzyle est une opération courante qui a permis de réaliser de nombreuses synthèses. Par contre, on ne trouve que peu d'exemples de « furfurylation », c'est-à-dire de substitution à l'hydrogène, du groupement furfuryle (ou furométhyle) :



A l'époque où ce travail a été commencé, la préparation des éthers furfuryliques des alcools ⁽¹⁾, des furfurylamine ⁽²⁾ et celle des furfuralcanes ⁽³⁾ constituaient en effet les seules furfurylations connues.

L'introduction du radical furométhyle dans une molécule

⁽¹⁾ ZANETTI, *Amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 1061.

⁽²⁾ ZANETTI et BECKMANN, *Amer. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2031.

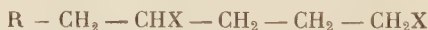
⁽³⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, [5], **2** (1935), 2227.

présente cependant un certain intérêt, car le noyau furannique possède des propriétés chimiques assez spéciales. Dans l'ensemble, il offre les caractères propres au cycle benzénique (métallation ⁽¹⁾, nitration ⁽²⁾, réaction de Friedel et Crafts ⁽³⁾ ...) et parfois même à un degré plus marqué, caractères que Gilman a qualifiés de « superaromatiques ».

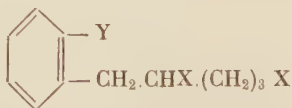
D'autre part, l'existence dans ce noyau d'un système diénique, dont la réactivité n'est que faiblement atténuée par la présence du pont oxydique, permet d'appliquer aux composés furanniques la réaction de Diels et Alder ⁽⁴⁾.

Enfin, on sait maintenant hydrogéner le noyau furannique avec d'excellents rendements ⁽⁵⁾ et dans les produits saturés ainsi obtenus, ouvrir l'hétérocycle dans de bonnes conditions (action de l'acide bromhydrique ⁽⁶⁾, de l'anhydride acétique ⁽⁷⁾, du chlorure d'acétyle ⁽⁸⁾ ...).

La furfurylation apparaît ainsi comme un moyen commode d'obtention des dérivés du type :



(où $X = Cl; Br; CH_3.CO_2, HO; \dots$) qui grâce aux positions 1-4 des deux fonctions X rendent possibles de nombreuses synthèses. En outre, si R est un radical aromatique orthosubstitué :



⁽¹⁾ GILMAN et BREUER, *Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1127.

⁽²⁾ MARQUIS, *Ann. de Chimie*, [8], **4** (1905), 256 et GILMAN et YOUNG, *Amer. Chem. Soc.*, **56** (1934), 467.

⁽³⁾ GILMAN et CALLOWAY, *Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 4197.

⁽⁴⁾ DIELS et ALDER, *Berichte*, **62** (1929), 554; VAN CAMPEN et JOHNSON, *Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 430; PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, [5], **7** (1940), 368.

⁽⁵⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 1053; **6** (1939), 1166.

⁽⁶⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1938), 1061.

⁽⁷⁾ R. PAUL, *G. R. Ac. Sc.*, (1939), 587.

⁽⁸⁾ CLOKE et PILGRIM, *Amer. Chem. Soc.*, **61** (1939), 2667 et R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, [5], **8** (1941), 911.

(avec $Y = \text{NH}_2, \text{OH}, \dots$) on peut envisager par cyclisation sur la fonction Y , la formation de dihydrobenzopyrroles ou de dihydrobenzofurannes α substitués qui ont été très peu étudiés jusqu'ici.

Il est remarquable cependant que malgré les possibilités variées de synthèses offertes par les composés furanniques, la furfurylation n'ait pas suscité davantage de travaux. Cela tient, sans doute, d'une part, aux échecs rencontrés dans l'application des méthodes classiques de condensation et dus à la sensibilité des dérivés furfuryliques aux réactifs acides et, d'autre part, à l'emploi encore peu répandu des halogénures de furfuryle. Dans le présent travail, j'ai étudié la furfurylation des phénols qui présente un double intérêt, la substitution pouvant porter soit sur l'hydrogène phénolique, soit sur l'hydrogène du noyau.

La première réaction est aisée et la condensation du bromo-méthylfuranne avec un phénate alcalin, en milieu alcoolique, m'a fourni principalement un éther oxyde furfurylique. Pour me rendre compte de la stabilité de la liaison oxydique dans ces composés, je les ai soumis à l'action hydrogénante de l'alcool et du sodium ainsi qu'à l'action des organo-magnésiens mixtes.

Par contre la seconde réaction, introduction du radical furfuryle dans le noyau benzénique présente certaines difficultés. Les méthodes habituelles de condensation des phénols et des alcools (ou de leurs halogénures) faisant intervenir des réactifs acides sont inapplicables.

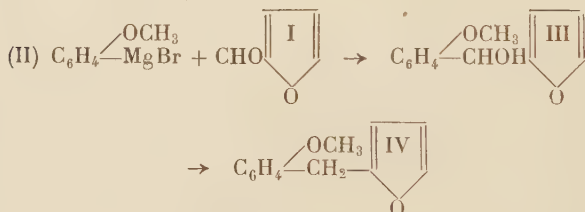
Mais les nombreuses analogies des radicaux allyle, benzyle et furfuryle, permettaient d'espérer que l'action de la chaleur sur les phénates de furfuryle provoquerait le réarrangement de ceux-ci en furfurylphénols :



Les faibles rendements obtenus, dus en grande partie à la sensibilité de ces phénols à la chaleur, m'ont alors conduit à rechercher d'autres méthodes d'alcoylation.

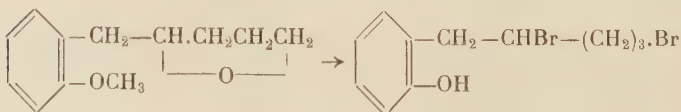
Claisen a montré qu'en faisant réagir les halogénures d'allyle, de benzyle... sur les phénates alcalins, en suspension dans le benzène ou le toluène, on obtient comme produit principal un phénol alcoylé. La réaction est possible si l'halogène est mobile et c'est le cas du bromure de furfuryle où l'atome de brome est en position α par rapport à la double liaison. Cette technique réussit en effet, mais elle ne permet d'introduire le radical furfuryle qu'en position ortho.

J'ai ainsi été amené à étudier un mode plus général de furfurylation des composés phénoliques. Le procédé consiste à préparer d'abord les furylanisylcarbinols (III) par condensation du furfural (I) avec les bromures d'anisylmagnésium (II) et à réduire ensuite au moyen d'alcool et de sodium, ces carbinols en méthoxy-furfuryl-benzènes (IV) :

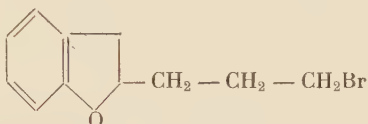


La facilité avec laquelle le nickel de Raney permet d'hydrogéner le noyau furannique, à l'exclusion du benzénique rend alors aisée la préparation des tétrahydrofurfurylphénols ou de leurs dérivés.

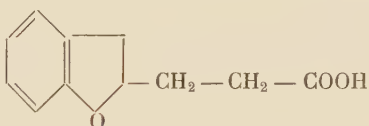
Enfin, à partir de l'éther méthylique de l'*o*-tétrahydrofurfurylphénol, par déméthylation et ouverture de l'hétérocycle au moyen de l'acide bromhydrique, j'ai pu passer à l'*o*-(dibromo 2-5 amyl)-phénol :



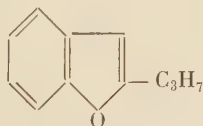
Ce dernier est cyclisé, en milieu alcalin, en (bromo-3 propyl)- α coumaranne :



Ce composé m'a permis de réaliser un certain nombre de synthèses dans la série du propyl- α coumaranne encore inconnue. En vue de compléter cette série et d'établir la constitution des substances ainsi préparées, j'ai ensuite condensé le bromo-méthyl- α coumaranne avec le malonate d'éthyle monosodé. J'ai obtenu par ce procédé, le (propyloïque-3)- α coumaranne :



Il était dès lors possible d'aboutir à quelques dérivés communs aux deux méthodes, j'y suis arrivé d'ailleurs assez difficilement. Aussi, j'ai cherché à prouver la structure coumarannique de tous ces produits de cyclisation, en réalisant la synthèse de l'un d'eux, le propyl- α coumaranne à partir de l'acide coumarilique. Cette technique m'a conduit au propyl- α benzofuranne :



dont l'hydrogénation fournit le résultat attendu.

Notre travail sera ainsi divisé en trois parties :

- 1° Préparation et étude des éthers furfuryliques de phénols.
- 2° Préparation des furfurylphénols ou de leurs dérivés ; leur hydrogénation en présence de nickel de Raney.
- 3° Application de l'*o*-tétrahydrofurfurylphénol à diverses

synthèses dans la série du propyl- α coumaranne ; preuves de constitution.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à M. Dupont, professeur à la Sorbonne et à l'Ecole Normale Supérieure, qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et dont l'accueil si bienveillant a été pour moi le plus précieux des encouragements.

Les conseils de M. Prévost, professeur à la Sorbonne et à l'Ecole Normale Supérieure, m'ont été d'un grand secours, je l'assure de toute ma reconnaissance.

Je remercie M. Paul, professeur à la Faculté libre d'Angers, d'avoir mis à ma disposition les ressources de son laboratoire et dont les avis m'ont été bien utiles.

PREMIÈRE PARTIE

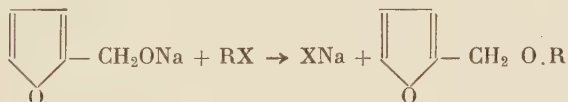
PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ÉTHERS FURFURYLIQUES DE PHÉNOLS

CHAPITRE PREMIER

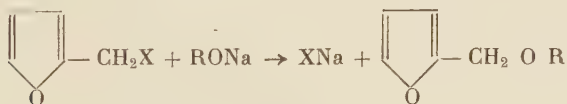
I. — GÉNÉRALITÉS

Pour la préparation des oxydes de furfuryle et d'alcoyles, on dispose actuellement de deux méthodes :

1° Action sur le furfurylate de sodium d'un halogénure d'alcoyle :



2° Action d'un halogénure de furfuryle sur un alcoolate :



Une variante de la première réaction qui consiste à chauffer un mélange de furylcarbinol et d'iodure alcoolique, en présence d'hydroxyde de potassium, a permis à Wissel et Tollens ⁽¹⁾ d'obtenir les premiers alcoxyméthylfurannes connus. Dans certains cas particuliers, la mobilité de l'halogène rend aussi possible l'élimination de l'hydracide entre l'alcool furfurylique et l'halogénure antagoniste au moyen

⁽¹⁾ WISSEL et TOLLENS, *Ann. der Chem.*, 272 (1892), 291.

de pyridine ⁽¹⁾. On peut encore parfois déshydrater le mélange des deux alcools ⁽¹⁾. Cette technique ne peut pas convenir, en général, à la préparation des éthers furfuryliques de phénols à moins que l'halogène fixé sur le noyau benzénique ne soit rendu suffisamment mobile par le voisinage de certains groupements. Nous en donnerons un exemple plus loin.

La deuxième réaction, qui est une furfurylation, fait appel aux halogénures de furfuryle. Or, parmi ces derniers, seul le chlorure avait été isolé par Kirner ⁽²⁾ à l'origine de ce travail. Sa préparation délicate et les rendements variables obtenus font qu'il a été peu utilisé. Par contre le bromure et l'iodure de furfuryle, employés à l'état brut, ont permis à Zanetti ⁽³⁾ de reproduire quelques éthers oxydes obtenus par Wissel et Tollens et d'en préparer d'autres.

L'emploi du bromométhyl- α furanne en solution éthérée est en particulier d'un usage relativement commode. Récemment Zanetti ⁽⁴⁾ a réussi à isoler ce composé au prix de difficultés assez sérieuses, avec un rendement de 50 o/o. Cette instabilité des composés furanniques possédant un halogène en α paraît, en effet, générale et Scott ⁽⁵⁾ s'est adressé également au chlorure brut de méthyl-5 furfuryle. La furfurylation des phénols devient possible par cette méthode; nous n'avons jamais fait usage du bromure de furfuryle pur, car les rendements obtenus à partir du produit brut sont toujours satisfaisants.

Une technique différente semblait encore susceptible de conduire au résultat désiré : l'action du *p*-toluène sulfonate de furfuryle sur les phénates alcalins. Ce composé n'a pas encore été préparé. Il semble cependant qu'on puisse l'obte-

⁽¹⁾ HURD et THOMAS, *Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933), 423.

⁽²⁾ KIRNER, *Amer. Chem. Soc.*, 50 (1928), 1955.

⁽³⁾ ZANETTI, *Amer. Chem. Soc.*, 49 (1927), 1061.

⁽⁴⁾ ZANETTI et BASHOUR, *Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939), 2249.

⁽⁵⁾ SCOTT et JOHNSON, *Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932), 2549.

nir assez facilement en faisant réagir une solution éthérée de *p*-toluène sulfochlorure sur le furfurylate de sodium, en suspension dans de l'éther anhydre. La réaction est vive et la séparation de chlorure de sodium abondante. Mais ce corps n'a pu être isolé car il ne cristallise pas et se résinifie à l'air. On n'a pas cherché à le distiller. Une remarque de Foldi ⁽¹⁾ signalant que le *p*-toluène sulfonate d'allyle se décompose par distillation, même sous 15 mm., avec réaction presque explosive, laissait supposer que l'opération aboutirait ici à un échec presque certain. L'action du produit brut obtenu, et bien desséché, sur le phénate de sodium dans l'éther ou le toluène est nulle à froid ; le chauffage provoque la formation de substances goudroneuses. Cependant, dans un essai où l'éthanol avait été chassé d'une façon incomplète du phénate, nous avons isolé l'éther éthylique du furyl-carbinol. Ce résultat permet de supposer que nous avons obtenu le *p*-toluène sulfonate de furfuryle et que la furfurylation des alcools et des amines serait peut-être réalisable au moyen de ce composé. Par ailleurs, la réaction du sulfate de méthyle sur le furfurylate de sodium nous a donné très facilement le méthoxyméthyl- α furanne.

II. — MATIÈRES PREMIÈRES

A. — Alcool furfurylique.

A partir du furfural technique, soit en lui appliquant la réaction de Cannizaro ⁽²⁾, soit en le réduisant par l'éthylate d'aluminium selon les indications données par Meerwein ⁽³⁾ nous avons préparé le furylcarbinol nécessaire à nos premiers travaux.

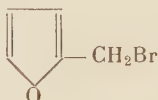
⁽¹⁾ FÖLDI, *Berichte*, 53 (1920), 1836.

⁽²⁾ *Synthèses organiques*, Masson, Paris (1935), 41.

⁽³⁾ MEERWEIN et SCHMIDT, *Ann. der Chem.*, 444 (1925), 221.

Par la suite, nous avons pu nous procurer dans le commerce, dans de bonnes conditions, un alcool furfurylique technique. Une simple rectification fournit un produit qui se conserve bien et jaunit peu en flacons pleins.

B. — Bromure de furfuryle (bromométhyl- α furanne).



Ce bromure a été obtenu selon la technique de Zanetti ⁽¹⁾ et R. Paul ⁽²⁾. On a cherché seulement à réduire la consommation en éther anhydre et à opérer sur des quantités plus grandes d'alcool.

Un ballon de 2 litres est muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. On y verse 66 g. d'alcool furfurylique (0 mol. 66) fraîchement distillé et dilué dans 300 cm³ d'éther sec. Le ballon étant refroidi par une circulation d'eau, on y laisse tomber, tout en agitant, une solution de 66 g. de tribromure de phosphore dans 100 cm³ d'éther, de manière que la température reste inférieure à 25°.

La réaction ne dure pas plus de 45 minutes et il est facile d'en conduire plusieurs à la fois, ce qui compense l'inconvénient dû à l'impossibilité de stocker ce produit.

Après addition du tribromure de phosphore, l'agitation est encore maintenue pendant 15 à 30 minutes. La couche étherée qui surmonte le résidu visqueux d'acide phosphoreux est décantée dans un flacon de 1 litre. Celui-ci est plongé dans un mélange réfrigérant et fermé par un bouchon muni d'un thermomètre. Le contenu de chaque ballon est traité séparément. Il est agité avec une solution de 30 g. d'hy-

⁽¹⁾ ZANETTI, *Amer. Chem. Soc.*, **49** (1927), 1061.

⁽²⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], **2** (1935), 2231.

droxyde de potassium dans 60 cm³ d'eau, ajoutée par petites portions, surtout au début, de manière que la température ne dépasse pas — 5°.

La solution étherée de bromure ainsi obtenue, jaune orangé ou rougeâtre, est décantée et séchée sur du sulfate de sodium auquel on a ajouté quelques fragments de potasse fondue. Elle peut se conserver plusieurs jours et l'hydroxyde de potassium semble retarder sa décomposition (1).

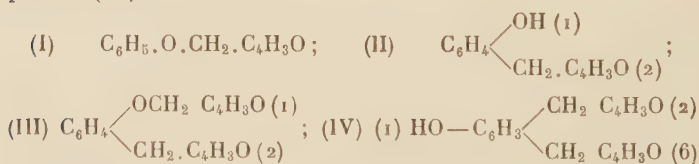
(1) Ce bromure est lacrymogène et semble exercer une certaine action sur l'organisme. Le lendemain d'une opération, l'urine possède une odeur spéciale. Pour des préparations répétées, l'usage du masque à gaz est à recommander.

CHAPITRE II

CONDENSATION DU BROMURE DE FURFURYLE AVEC LES PHÉNATES ALCALINS. ROLE DU SOLVANT

L'action du bromure de furfuryle sur les dérivés sodés des phénols nous a permis d'obtenir soit des éthers furfuryliques, soit des furfurylphénols, selon la nature du solvant utilisé. Etant donnée l'importance de cette réaction pour notre travail, nous avons pensé qu'il était utile de résumer dès maintenant les résultats généraux acquis, de les rapprocher de ceux observés dans des condensations analogues et enfin de donner un essai d'interprétation de l'influence exercée par le solvant. L'étude détaillée de chaque essai sera exposée dans le chapitre suivant.

Quel que soit le phénate mis en œuvre, sa condensation avec le bromométhylfuranne se révèle complexe. Dans le cas du phénol, par exemple, nous avons isolé : l'éther furfurylique du phénol (I), son isomère l'*o*-furfurylphénol (II), l'éther furfurylique de ce dernier (III) et le difurfuryl-2-6 phénol (IV) :



Les proportions d'éthers oxydes et de phénols varient dans de larges limites suivant le solvant et aussi dans une certaine mesure, pour un solvant donné, avec la nature du radical Ar. Cependant la fragilité des furfurylphénols ne nous a pas permis de préciser cette dernière influence.

Claisen ⁽¹⁾ en 1923 a montré le rôle considérable joué par le solvant dans l'allylation des phénols. En présence de méthanol, d'éthanol, d'acétone, le bromure d'allyle réagit sur le phénate de sodium pour donner 98 à 99 o/o de phénate d'allyle et 1 à 2 o/o d'*o*-allylphénol. Au contraire, si la même condensation est effectuée dans le benzène ou le toluène, le rendement en *o*-allylphénol s'élève à 70 o/o.

A partir du *p*-crésylate de sodium ⁽²⁾, en présence de benzène, ce savant a obtenu 28 o/o d'éthers oxydes (20 o/o d'éther allylique du *p*-crésol; 8 o/o d'éther allylique de l'*o*-allylp. crésol) et

55 o/o de phénols (40 o/o en monoallylé et 15 o/o en diallylé-2-6).

Des résultats analogues ont été également observés dans la benzylation des phénols ⁽³⁾. Gomberg ⁽⁴⁾, dès 1920, a signalé qu'en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le phénate de sodium, en solution aqueuse ou alcoolique, l'oxyde de benzyle et de phényle constitue le produit principal et qu'au contraire, en l'absence de solvant, c'est le benzylphénol qui prédomine.

La furfurylation du phénol nous a donné dans l'ensemble des résultats identiques.

En milieu alcoolique nous avons obtenu en effet :

61 o/o d'éthers oxydes (48 o/o d'éther furfurylique du phénol et 13 o/o d'éther furfurylique de l'*o*-furfurylphénol) et 4 o/o d'*o*-furfurylphénol.

En présence de toluène, par contre, les rendements sont respectivement :

56 o/o de phénols : 38 o/o en monofurfurylé, 18 o/o en difurfurylé-2-6, et 6 o/o d'éther furfurylique de phénol.

Les rendements précédents étant comptés à partir du furyl-

(1) CLAISEN, *Z. Angew. Chem.*, 36 (1923), 478.

(2) CLAISEN et TIETZE, *Ann. der Chem.*, 442 (1925), 220.

(3) HUSTON et collaborateurs, *Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931), 2381.

(4) GOMBERG et BUCKLER, *Amer. Chem. Soc.*, 42 (1920), 2059.

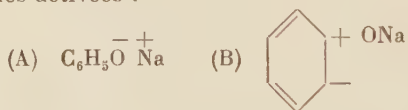
carbinol, si l'on admet avec Zanetti que l'alcool furfurylique est transformé en bromure dans les proportions de 70 o/o, les résultats obtenus sont, on le voit, satisfaisants.

Enfin on pourra remarquer que le rapport des produits O-furfurylés et C-furfurylés égal à 5,4 dans le cas de l'alcool, tombe à 0,10 dans le cas du toluène : le rôle du solvant est donc très marqué.

Pour mieux préciser cette influence, il nous a paru intéressant de relever ici les moments électriques permanents moléculaires de quelques solvants (¹).

I		II	
Méthanol . . .	1,67 Debye	Benzène	0
Ethanol . . .	1,70	Toluène	0,40
Acétone . . .	2,70		
Oxyde d'éthyle .	1,14		
Eau	1,80		
Phénol . . .	1,73		

Admettons que le phénate de sodium puisse réagir sous les deux formes activées :



La première qui est une électrovalence exigera un apport faible d'énergie extérieure, mais il n'en sera pas de même pour la seconde.

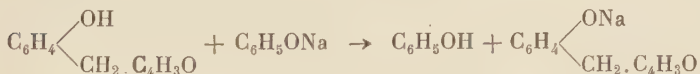
I. *Cas des solvants ionisants.* — Les solvants à constante diélectrique élevée, c'est-à-dire à grand moment électrique provoqueraient facilement l'ouverture de l'électrovalence. La concentration élevée en forme activée (A), accroît la vitesse de formation de l'éther oxyde qui devient prépondérante :



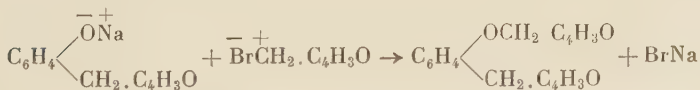
(¹) Dipole moments, SINGWICK, *Trans. Far. Soc.*, 30 (1924), 1 et suiv.

De plus l'ionisation aisée du phénate fait que cette vitesse ne dépend sensiblement que de la mobilité de l'atome de brome lié au radical alcoyle (¹). On comprend alors qu'avec le bromure d'allyle, dont on connaît la grande réactivité de l'halogène, la production d'oxyde d'allyle et de phényle soit presque totale. Ceci se produit encore si on fait bouillir un mélange de bromure d'allyle, de phénol et de carbonate de potassium, méthode qui a fourni à Claisen (²) les éthers allyliques avec d'excellents rendements. D'ailleurs l'étude cinétique de la condensation du bromure d'allyle avec le phénate de sodium, dans les solvants ionisants, a été faite par Lauer (³). Il résulte de ces expériences que la réaction est bimoléculaire et se fait à peu près uniquement par l'intermédiaire de l'ion phénate. Les variations de la vitesse avec le solvant ou la concentration sont expliquées par des phénomènes de solvation ou d'associations propres aux électrolytes forts.

Cependant, on conçoit que la forme activée (B) réagissant en partie (suivant un mécanisme qui sera exposé plus loin) puisse donner une certaine quantité d'*o*-furfurylphénol. Ce dernier formera alors un phénate :



qui s'ionisant à son tour réagira sur une nouvelle molécule de bromure de furfuryle :



Enfin, l'examen du tableau précédent des moments électriques montre que l'ionisation du phénate ne doit pas être sensiblement modifiée par des traces d'humidité du bromure

(¹) PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.* [4], 49 (1931), 1364.

(²) CLAISEN et EISLEB, *Ann. der Chem.*, 401 (1913), 21.

(³) K. LAUER, *Berichte*, 69 (1936), 2731.

de furfuryle. L'expérience nous a montré en effet qu'il était possible, sans inconvénient pour le rendement, d'utiliser le bromure brut simplement décanté. La nécessité d'opérer avec une solution éthérée de bromure ne semble pas non plus être une gêne.

II. *Cas des solvants non ionisants.* — La formation importante de phénols *o*-alcoylés, en milieu benzénique ou toluénique, conduit à penser que dans ces conditions la forme activée (B) devient prépondérante.

D'une part, le benzène et le toluène dont les moments électriques sont nul ou faible ne provoquent guère de dissociation. La forme ionisée (A) n'a donc plus ici de tendance marquée à se faire et de ce fait la production d'éther oxyde devient difficile. Ceci doit encore se produire en l'absence de tout solvant et c'est ce que Gomberg ⁽¹⁾ a observé en faisant réagir le chlorure de benzyle sur le phénate sec.

On ne peut pas toutefois expliquer la formation des phénols par un réarrangement thermique des éthers oxydes phénoliques lequel ne s'effectue que vers 200°-300°.

Mais on peut remarquer que de telles alcoylations dans le noyau n'ont été réalisées qu'avec des halogénures très réactifs, en particulier par les dérivés halogénés du type :



Claisen a pu introduire par cette méthode les radicaux allyle, diméthylallyle, benzyle ⁽²⁾, crotyle ⁽³⁾, cinnamyle ⁽⁴⁾... dans les phénols. La benzylation des phénols suivant cette réaction a fait également l'objet d'un grand nombre de travaux de la part de Huston ⁽⁵⁾ et de ses élèves.

⁽¹⁾ GOMBERT et BUCHLER, *Loc. cit.*

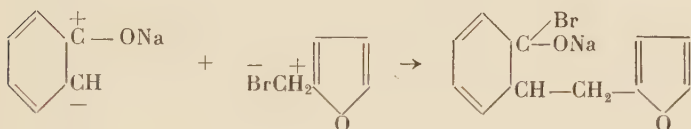
⁽²⁾ CLAISEN, *Ann. der Chem.* **442**, (1925), 238.

⁽³⁾ CLAISEN, *Berichte*, **59** (1926), 2344.

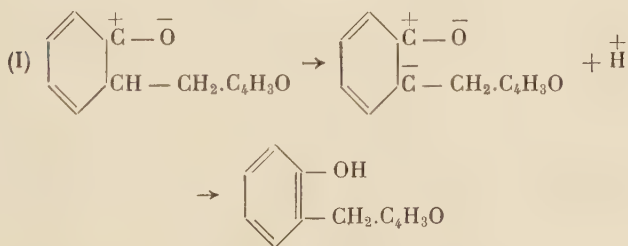
⁽⁴⁾ CLAISEN et TIETZE, *Berichte*, **58** (1925), 275.

⁽⁵⁾ HUSTON et COLL., *Amer. Chem. Soc.*, **52** (1930), 4484 ; **53**, 2381 ; **54**, 1506 ; **55**, 2146 et 4639.

Tous ces halogénures, à réactivité marquée, présentent un moment électrique permanent élevé (bromure d'allyle 1,93; chlorure de benzyle 1,85) et nous pensons que le champ moléculaire est suffisant pour activer le noyau benzénique. Cette activation préalable serait suivie de l'addition de l'halogénure. Dans le cas du bromo-méthylfuranne, par exemple, on aurait la réaction :



Ce composé d'addition, perdant une molécule de bromure de sodium, à la façon des amides bromosodées de Manguin⁽¹⁾ conduirait à l'ion (I) qui est la forme activée instable d'une orthoquinone et qui par migration de l'atome d'hydrogène situé en α donnera finalement le phénol ortho :



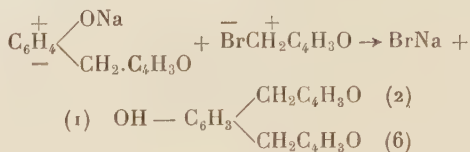
La réaction observée rentrerait ainsi dans le cadre général de la transposition céto-énolique déjà admise d'ailleurs par d'autres auteurs⁽²⁾.

L'*o*-furfurylphénol par l'intermédiaire de son dérivé sodé pourra encore, suivant le même mécanisme, fixer sur l'autre

(¹) MAUGUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1910), 43.

(²) NIEDERL et NATELSON, *Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932), 1067.

position ortho un deuxième radical furométhyle et fournir le difurfuryl-2-6 phénol :



Ces réactions rendent compte en outre de la reformation du phénol initial toujours observé dans ce genre de condensations ⁽¹⁾, même s'il a été pris en quantité théorique.

Quant à la nature du radical phénolique, si son influence apparaît faible dans la réaction de double décomposition conduisant aux éthers oxydes, ici au contraire cette action est certaine : les radicaux substituants pouvant entraver ou faciliter l'ionisation du noyau. La diversité des facteurs entrant en jeu : nature du solvant, du phénol, du radical alcoyle, de l'halogène fixé à ce radical... rend difficile la comparaison précise de ces réactions faute de données suffisantes dans la littérature. On remarquera toutefois l'analogie d'action des halogénures d'allyle, de benzyle et de furfuryle qui doit être rattachée à la grande mobilité de l'halogène, mobilité qui pourra être précisée davantage par la suite. Elle permet d'obtenir les éthers oxydes, en milieu alcoolique, avec un bon rendement ; et en milieu toluénique, d'introduire le radical alcoyle en ortho dans le noyau.

⁽¹⁾ CLAISEN, *Ann. der Chem.*, 442 (1925), 238.

⁽²⁾ Il convient d'effectuer, dans ce cas, la réaction avec une solution étherée de bromure de furfuryle bien desséchée. Il pouvait aussi paraître avantageux, pour le rendement, de remplacer l'éther par le benzène ou le toluène. Cette opération provoque la résinification totale du bromure.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES ÉTHERS FURFURYLIQUES DE PHÉNOLS

A. — PRÉPARATION DES ÉTHERS FURFURYLIQUES A PARTIR DU BROMURE DE FURFURYLE

§ I. — *Action du bromure de furfuryle sur le phénate de sodium* ⁽¹⁾.

Essai I. — Mode opératoire. — Dans un ballon de 2 litres, surmonté d'un réfrigérant puissant et d'une ampoule à brome, on prépare le phénate en traitant 16 g. de sodium par 200-300 cm³ d'alcool. Quand tout le métal a disparu, on ajoute à l'alcoolate encore chaud, 66 g. de phénol. Après refroidissement, on y laisse tomber assez rapidement une solution étherée de bromure de furfuryle préparée, à partir de 66 g. de furylcarbinol, selon les indications déjà données.

La réaction est immédiate et se manifeste par une précipitation abondante de bromure de sodium et un léger échauffement. Lorsque l'addition de l'halogénure est terminée, on abandonne pendant 1 à 2 heures à la température du laboratoire. On achève ensuite la réaction en chauffant au bain-marie pendant 30 minutes à 1 heure. On obtient ainsi un liquide jaune d'or surmontant le précipité blanc de bromure de sodium.

On chasse l'éther et l'alcool, en terminant par un bain de

(1) R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* [5], 5 (1938), 1148.

paraffine, jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans le liquide indique 100°.

A la bouillie épaisse résiduelle, on ajoute un excès d'eau pour dissoudre le sel de sodium, puis on acidifie légèrement à l'aide d'acide chlorhydrique. La couche supérieure est extraite à l'éther et lavée à plusieurs reprises par une solution d'hydroxyde de sodium à 30 o/o. On recueille ainsi une couche étherée et une couche alcaline.

Traitement de la couche étherée. — L'extrait étheré, lavé avec un peu d'eau est séché sur du sulfate de sodium. On chasse l'éther au bain-marie et distille l'huile restante.

Sous 14 mm. on a obtenu les fractions suivantes :

I. — Vers 70°-80° : 4 g., non étudiée.

II. — 128°-138° : 55 g.

III. — 138°-148° : 10 g.

IV. — 148°-210° : 12 g., quelques gouttes avant 200°, palier vers 205° ; il reste peu de goudrons.

Fractions II-III. — Ces fractions réunies donnent à la seconde rectification 62 g. d'oxyde de furfuryle et de phényle, soit un rendement de 48 o/o à partir du furylcarbinol.

Le *furfuroxybenzène* : $C_6H_5.O.CH_2.C_6H_5O$ ($C_{11}H_{10}O_2$) est un liquide incolore, d'odeur géraniee, rappelant celle de l'oxyde de phényle. Il bout à 139°-140° sous 20 mm.

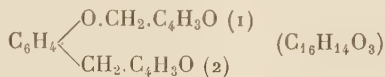
D_{15}^{17} , 1,124 ; N_D^{17} , 1,5535 ; R. M.tr. : 49,55 ; calc. : 49,55.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 5,83 ; C, 76,21. Calculé pour $C_{11}H_{10}O_2$: H, 5,74 ; C, 75,86.

L'hydrogénation de ce composé en présence de nickel de Raney est décrite dans la deuxième partie.

Fraction IV. — Cette fraction fournit 11 g. d'un liquide jaune foncé, visqueux, possédant une odeur de café. C'est l'éther furfurylique de l'*o*-furfurylphénol dont la constitution se trouvera établie plus loin par hydrogénolyse. Rendement 13 o/o.

Le *furfuroxy-1 furfuryl-2 benzène* :



bout à 203°-205° sous 16 mm. et à 174°-175° sous 3 mm.

D₁₆¹⁶, 1,168; N_D¹⁶, 1,5674; R. M. tr. : 71,08; calc. : 71,15.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 5,85; C, 75,23. Calculé pour C₁₆H₁₄O₃ : H, 5,51; C, 75,59.

Traitement de la couche alcaline. — On acidifie légèrement par de l'acide sulfurique. Il se sépare une huile noire qui est rassemblée à l'éther, séchée sur le sulfate de sodium et distillée. On recueille ainsi sous 14 mm. : vers 85° du phénol; de 150° à 160° 6 g. et un résidu indistillable de 10 g.

La fraction 150°-160°, rectifiée donne 5 g d'o-furfuryl-phénol, identifié par ses constantes et sa phényluréthane, soit un rendement de 4 o/o environ.

Essai II. — *Action du bromure de furfuryle sur le phénol, en présence de carbonate de potassium.* — Claisen (1) a fait connaître une autre méthode excellente pour la préparation des éthers allyliques de phénols qui consiste à chauffer pendant 4 à 8 heures, un mélange de bromure, de phénol et de CO₃K₂ dans l'acétone. Nous avons voulu voir si cette réaction appliquée au bromure de furfuryle fournirait uniquement l'éther oxyde. Le mélange a été chauffé à reflux, au bain-marie pendant 5 heures. On chasse alors l'éther, puis on chauffe de nouveau durant 3 heures.

Après traitement habituel, nous avons obtenu (à partir de 31 g. de phénol et 31 g. de furylcarbinol), par distillation sous 14 mm. :

Avant 128° : 4 g. ; de 130° à 140° : 14 g. (éther furfurylique) ; de 140° à 240° : 8 g. sans palier ; résidu : 20 g.

(1) CLAISEN et EISLEB, *Ann. der Chem.*, 401 (1913), 21.

Le rendement en phénate de furfuryle s'est donc abaissé à 24 o/o tandis que la proportion des produits résineux a fortement augmenté.

Nous avons pu constater ici, ainsi que dans quelques essais suivants, que le bromure de furfuryle doit agir rapidement pour que les résultats obtenus soient satisfaisants. Ce bromure est sensible à l'action de la chaleur et un chauffage même doux mais prolongé provoque une décomposition notable.

§ II. — Action du bromure de furfuryle sur le *p*-crésylate de sodium.

L'essai a été conduit comme précédemment. Nous avons utilisé 70 g. de *p*-Crésol et 57 g. d'alcool furfurylique.

Traitement de la couche étherée. — Une première distillation sous 16 mm. a fourni deux fractions principales :

(a) de 148° à 158° : 46 g. cristallisant dans le récepteur ; palier vers 152° ; (b) de 180° à 230° avec palier vers 220° et quelques grammes de queues.

Fraction (a). — Rectifiée sous 15 mm. elle passe en presque totalité à 146°-148°. On obtient ainsi 44 g. d'oxyde de furfuryle et de *p*-crésyle : rendement 35 o/o.

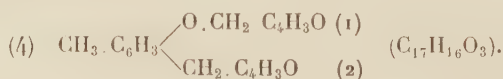
Le *furfuroxy-1 méthyl-4 benzène* :



cristallise du méthanol en longues aiguilles prismatiques, fusibles à 50°-51° (Maquenne proj.).

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,50 ; C, 76,45. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$: H, 6,38 ; C, 76,59.

Fraction (b). — Cette fraction constitue l'éther furfurylique de l'*o*-furfuryl *p*-Crésol ou *furfuroxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène* :



C'est un liquide jaune clair, visqueux, à légère odeur de café. Il bout à 208° (non corrigé) sous 11 mm.

$D_{16}^{11,5}$, 1,157; $N_D^{11,5}$, 1,5633; R. M. tr. : 75,59; calc. : 75,77.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,10; C, 76,02. Calculé pour $C_{17}H_{16}O_3$: H, 5,97; C, 76,11.

Traitement de la couche alcaline. — Les phénols libérés par acidification, après séchage sont distillés. On recueille sous 16 mm. : 30 g. de *p*-Crésol; de 166° à 176° : 5 g. et 15 g. de queues.

La fraction 166° - 176° est l'*o*-furfuryl *p*-Crésol caractérisé par son dérivé oxyacétique décrit dans la deuxième partie. Le rendement est de 4 o/o environ.

§ III. — *Ether furfurylique du p-Cl.phénol* *ou (furfuroxy-1 chloro-4 benzène)*

(4) $Cl.C_6H_4.O.CH_2.C_4H_3O$ (1) $(C_{11}H_9O_2Cl)$.

On opère comme précédemment. La couche éthérée, abandonnée dans une capsule, laisse par évaporation du solvant, des cristaux imprégnés d'un peu d'huile. On les essore sur entonnoir en verre fritté et purifie par ébullition dans l'alcool avec du noir actif. Après deux cristallisations dans l'éthanol, on isole de belles aiguilles incolores, fusibles à 30° - 31° (Tube capill.).

Ce corps possède une odeur assez fine, légèrement fruitée. Il s'altère à la longue. Le rendement est de 43 o/o.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 4,56; C, 63,38. Calculé pour $C_{11}H_9O_2Cl$: H, 4,31; C, 63,30.

§ IV. — *Ether farfurylique du p-t-butylphénol* *ou furfuroxy-1 t-butyl-4 benzène*

(4) $(CH_3)_3.C.C_6H_4.O.CH_2.C_4H_3O$ (1) $(C_{15}H_{18}O_2)$.

Ce composé a été obtenu par un traitement analogue au précédent. Les cristaux sont solubles dans le méthanol,

l'éther de pétrole, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le benzène. On les purifie en faisant bouillir avec un peu de méthanol et de noir. Le liquide filtré est refroidi dans un mélange glace et sel. Après plusieurs cristallisations, on obtient de petits cristaux blancs fondant à 33° (Tube capill.). Le rendement est environ de 50 o/o.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 8,07 ; C, 77,81. Calculé pour $C_{15}H_{18}O_2$: H, 7,82 ; C, 78,20.

§ V. — *Ether furfurylique du p-nitrophénol*
(ou *furfuroxy-1 nitro-4 benzène*)



L'éther allylique du *p*-nitrophénol a été préparé par Claisen ⁽¹⁾ avec un rendement quantitatif par la méthode déjà indiquée. Nous avons montré que ce procédé ne pouvait pas être appliqué au bromure de furfuryle.

Les éthers allylique et benzylique du *p*-nitrophénol ont été également obtenus par action des halogénures à 180° sur le dérivé potassé du phénol. Dans les mêmes conditions, les dérivés halogénés des alcools tertiaires ne donnent pas d'éther oxyde ⁽²⁾.

Ces résultats montrent que la réaction est encore difficile même si l'halogène est mobile et qu'elle devient irréalisable si le dérivé halogéné est fragile. L'obtention de cet éther furfurylique présente donc quelques difficultés.

Par suite de l'insolubilité du phénate et de l'absence de réaction à froid, on a modifié légèrement le mode opératoire. Le ballon est chauffé au bain-marie. Par agitation mécanique on maintient le phénate en suspension, tandis qu'on lui ajoute peu à peu, la solution étherée de bromure. Le chauffage est maintenu pendant quelques heures jusqu'à dispari-

⁽¹⁾ CLAISEN et EISLEB, *Ann. der Chem.*, **401** (1913), 21.

⁽²⁾ SPIEGEL et SABBATH, *Berichte*, **34** (1901), 1935.

tion de l'odeur de l'halogénure de furfuryle. Le bromure de sodium se sépare, mais le liquide fonce de plus en plus.

Après avoir chassé l'éther et l'alcool, on ajoute un excès d'eau, l'huile qui se sépare cristallise en partie. Les cristaux sont essorés, à la trompe sur filtre en toile et lavés avec une solution d'hydroxyde de potassium, puis à l'eau. On les purifie dans l'alcool, en présence de noir actif. Après plusieurs cristallisations dans l'éthanol, on obtient de fines aiguilles, faiblement jaunes, fondant à $98^{\circ},5-99^{\circ}$ (Maquenne proj.). Le rendement est seulement de 25 o/o.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 4,17 ; C, 60,50 ; N, 6,24. Calculé pour $C_{11}H_9O_4N$: H, 4,11 ; C, 60,27 ; N, 6,39.

§ VI. — *Ether furfurylique du gaïacol*
(ou *furfuroxy-1 méthoxy-2 benzène*)



La distillation des produits non phénoliques provenant de 83 g. de gaïacol et de 65 g. de furylcarbinol, nous a donné, sous 20 mm. : avant 168° quelques gouttes ; de 168° à 178° : 63 g. ; de 178° à 200° : 8 g. ; avec un faible résidu.

La fraction $168^{\circ}-178^{\circ}$, rectifiée, fournit 60 g. d'un liquide clair passant vers 172° sous 20 mm. qui cristallise aussitôt. Par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il se forme de belles aiguilles associées en houppes blanches. Elles fondent à $39^{\circ},5-40^{\circ}$ au tube capillaire.

L'éther furfurylique du gaïacol est soluble à froid dans l'éther et le benzène, peu soluble même à chaud dans l'éther de pétrole. Il possède une odeur agréable, vanillée. Rendement 45 o/o environ.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,20 ; C, 70,60. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$: H, 5,88 ; C, 70,58.

§ VII. — *Ether furfurylique de l'o-Crésol*
(ou *furfuroxy-1 méthyl-2 benzène*)



A partir de 36 g. d'*o*-Crésol et 49 g. d'alcool furfurylique, la couche étherée nous a fourni par distillation sous 16 mm. : avant 120°, 11 g. ; de 120° à 140° : 3 g. ; de 140° à 150° : 27 g. ; de 150° à 216° : 13 g.

La fraction 140°-150°, seule étudiée, constitue l'éther furfurylique, isolé avec un rendement de 38 o/o.

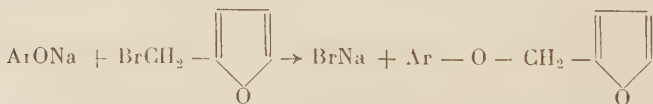
C'est un liquide incolore, bouillant à 140°-141° sous 15 mm.

D_{45}^{16} , 1,098 ; N_D^{16} , 1,5481 ; R. M. tr. ; 54,39 ; calc. 54,17.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,44 ; C, 76,45. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$: H, 6,38 ; C, 76,59.

Le traitement de la couche alcaline ne donne que de l'*o*-Crésol sans trace de furfurylphénol.

De l'étude précédente, il résulte que les éthers furfuryliques de phénols s'obtiennent dans des conditions assez satisfaisantes, à partir du bromure de furfuryle brut. Si l'on excepte le cas particulier du *p*-nitrophénol, le rendement moyen des six autres essais en produit principal, c'est-à-dire la réaction :

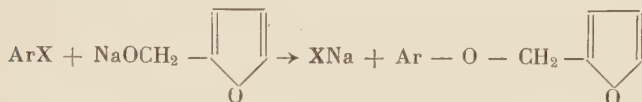


s'établit à 43 o/o du furylcarbinol, soit environ 60 o/o du bromure.

B. — PRÉPARATION DES ÉTHERS FURFURYLIQUES
A PARTIR DE L'ALCOOL FURFURYLIQUE

La manipulation du bromométhylfuranne étant quelque peu désagréable et sa préparation assez onéreuse, nous

avons cherché à réaliser la condensation directe de quelques dérivés halogénés benzéniques avec l'alcool furfurylique, en milieu alcalin, suivant la réaction :



Pour que celle-ci soit possible, il faut cependant que l'halogéné soit suffisamment réactif, condition qui est réalisée en particulier par la présence d'un groupement nitro en position ortho. Nous avons ainsi été amené à étudier l'action du chloro-dinitro-2-4-benzène et de l'*o*-chloro-nitrobenzène qui nous ont donné d'ailleurs des résultats bien différents.

§ I. — *Ether furfurylique du dinitro-2-4 phénol*
(ou *furfuroxy-1 dinitro-2-4 benzène*)



Un mélange de 101 g. de chloro-1 dinitro-2-4 benzène technique, bien pulvérisé, et de 49 g. de furylcarbinol est agité mécaniquement pendant qu'on y verse goutte à goutte une solution de 25 g. d'hydroxyde de sodium dans 80 cm³ d'eau.

Le mélange s'échauffe, le dérivé benzénique disparaît peu à peu pour faire place à une huile marron. On achève la réaction par un court chauffage au bain-marie bouillant.

Après refroidissement, il se sépare un abondant précipité cristallin. Celui-ci est essoré à la trompe et lavé abondamment à l'eau. On recueille ainsi 115 g. à 120 g. de cristaux, soit un rendement voisin de 90 o/o.

Après plusieurs cristallisations dans le benzène, on obtient l'éther furfurylique pur, sous forme de petites paillettes brillantes, à peine jaunes, fusibles à 154°5 (Maquenne proj.).

Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool même chaud.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 3,15; C, 49,76; N, 10,49. Calculé pour $C_{11}H_8O_6N_2$: H, 3,03; C, 50,00; N, 10,60.

Cette réaction permettra sans doute d'identifier l'alcool furfurylique en milieu aqueux où il est facilement soluble.

§ II. — *Action de l'o-chloronitrobenzène sur le furfurylate de sodium.*

Cet essai ne nous a pas donné l'éther furfurylique de l'o-nitrophénol attendu, il y a eu oxydation du furylcarbinol en acide pyromucique.

L'action des alcoolates sur l'o-chloronitrobenzène peut fournir soit des éthers oxydes ⁽¹⁾, soit des produits de réduction plus ou moins avancée du dérivé nitré selon la concentration et la nature de l'alcool ⁽²⁾. Willgerodt ⁽³⁾ indique que l'alcool allylique est un réducteur énergique qui agit déjà à froid sans donner d'éther oxyde.

Mode opératoire. — Sur du furfurylate de sodium sec, préparé à partir de 15 g. de furylcarbinol et mis en suspension dans de l'éther anhydre, on verse une solution éthérée de 24 g. d'o-chloronitrobenzène de manière que l'éther bouille doucement. On achève la réaction par chauffage au bain-marie.

Après refroidissement, on étend d'eau. La couche supérieure est extraite à l'éther (A). La couche aqueuse acidifiée à SO_4H_2 est épuisée à l'éther (B).

Traitement de A. — Les cristaux obtenus par évaporation du solvant, purifiés et recristallisés dans l'alcool, fondent à 55°. Ils constituent l'o-dichloro-azoxybenzène :



⁽¹⁾ LOBBY DE BRUYN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **9** (1890), 197.

⁽²⁾ BRANDT, *Journ. f. prakt. Chem.*, **67** (1903), 145; BLOM, *Helv. Chim. Acta*, **4** (1921), 297, 1029.

⁽³⁾ WILLGERODT, *Berichte*, **15** (1882), 1002.

pour lequel Brandt ⁽¹⁾ indique comme point de fusion 56°.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 3,17; C, 53,44. Calculé pour $C_{12}H_8ON_2Cl_2$: H, 2,92; C, 53,93.

Traitement de B. — Le départ de l'éther laisse des cristaux qui après purification et recristallisation dans le benzène, fondent à 128°-129° (masse : 6 g. environ). C'est bien le point de fusion de l'acide pyromucique ⁽²⁾.

Dosage acidimétrique. — P. M. tr. : 115; Calc. : 112 pour $C_4H_3O.COOH$. L'acide a été transformé en amide, fusible à 142°. Mélangée à un échantillon de pyromucamide elle fond encore à 142° ⁽³⁾ et sa solution aqueuse donne la réaction colorée de Saunders ⁽⁴⁾.

Tous ces faits établissent d'une façon certaine que le furyl-carbinol a été oxydé en acide furoïque et ceci dans les proportions d'au moins 35 o/o.

⁽¹⁾ BRANDT, *Loc. cit.*, 148.

⁽²⁾ G. HILLY, D. E. S. n° 620, Paris (1936).

⁽³⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 4 (1937), 1120.

⁽⁴⁾ SAUNDERS, *Am. Chem. J.*, 15 (1893), 135.

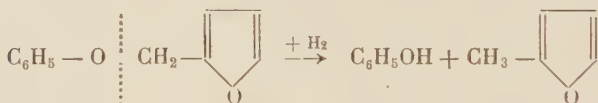
CHAPITRE IV

ÉTUDE DES ÉTHERS FURFURyliques DE PHÉNOLS ; HYDROGÉNOLYSE PAR L'ALCOOL ET LE SODIUM

Dans ce chapitre et le suivant nous montrerons que les éthers furfuryliques de phénols, sous l'action de certains réactifs, sont scindés en phénols.

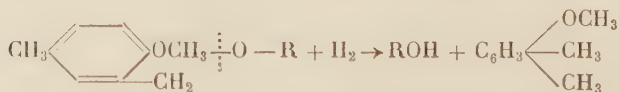
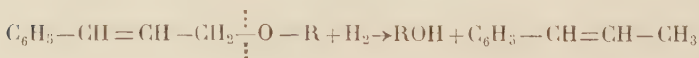
L'action de la chaleur sur ces composés sera exposée dans la deuxième partie.

Nous étudierons d'abord leur hydrogénolyse au moyen de l'alcool et du sodium qui conduit au phénol correspondant et au méthyl- α -furanne (ou sylvane) avec des rendements de l'ordre de 65 o/o ⁽¹⁾ qui peuvent semble-t-il être encore améliorés. La réaction observée est la suivante :



on en trouve peu d'exemples dans la littérature.

Les oxydes d'alcoyles et de cinnamyle ⁽²⁾ et les éthers des alcools benzyliques substitués ⁽³⁾ sont scindés dans ces conditions en alcool et carbure, suivant :

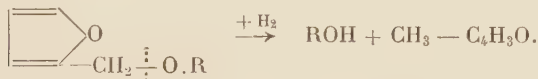


⁽¹⁾ H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, Sect. Rennes-Angers, juin 1939.

⁽²⁾ BERT et ANGLADE, *G. R. Ac. Sc*, 189 (1929), 645.

⁽³⁾ DUCASSE, *Thèse Paris*, 1937.

Le groupe alcoyle, placé en α par rapport à une double liaison semble donc doué d'une grande mobilité. On pouvait espérer que la même réaction appliquée aux oxydes de furfuryle et d'alcoyles conduirait également au sylvane, d'après :

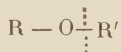


On disposerait ainsi d'une élégante synthèse de ce composé furannique à partir du furfural, en passant par son acétal éthylique. Ce dernier est en effet transformé à 175°, en présence de nickel de Raney, en oxyde de furfuryle et d'éthyle dans les proportions de 97 o/o (1).

L'hydrogénolyse du méthoxyméthyl- α furanne a été entreprise dans l'espoir de généraliser les résultats obtenus avec les éthers furfuryliques de phénols. Mais contrairement à nos prévisions, le rendement en sylvane n'a jamais dépassé 12 o/o. Il est du même ordre que celui obtenu par R. Paul (2) (10 o/o) dans l'action de l'alcool et du sodium sur le furylcarbinol et ceci bien que ce composé possède un hydroxyde relativement mobile qui le rend comparable aux alcools allylique et benzylique.

On peut donner de l'ensemble de ces résultats, une bonne interprétation en s'appuyant sur la théorie de la résonance électronique développée par Prévost et Kirrmann (3).

Considérons un éther oxyde (ou un alcool $\text{R} = \text{H}$)



telle que la coupure de la liaison oxydique doive se produire entre RO et R'. Si nous admettons que la facilité d'hydrogénolyse est déterminée par la stabilité de la liaison C — O,

(1) ADKINS, *Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-chromium oxide and Nickel catalysts*. Univ. of Wisconsin Press, 1937, Madison.

(2) R. PAUL, *Expériences inédites*.

(3) PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 49 (1931), 194 et 1909.

il faut considérer les facteurs susceptibles de faciliter cette rupture et qui sont :

1° La positivité du radical R' dont l'atome terminal de carbone attire faiblement ses électrons,

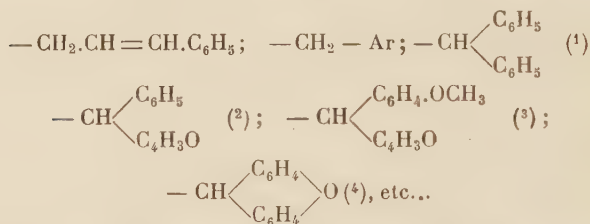
2° La présence en α , dans R', d'un résonateur négatif ou amphotère tel que vinyle ou phényle,

3° La positivité du radical R qui permet le resserrement de l'octet de l'oxygène,

4° Le caractère de résonateur positif ou amphotère de R.

Il semble d'ailleurs qu'il y ait lieu d'attribuer une influence prépondérante aux causes de résonance, puisque quelles que soient les tendances des radicaux R et R' les éthers oxydes saturés se montrent stables.

Les exemples relatifs à la deuxième cause sont nombreux et la facilité de réduction en carbures, des alcools et des éthers croît avec l'accumulation en α des résonateurs :



L'hydrogénolyse de l'éther phénylique du furylcarbinol



doit être attribuée principalement à l'effet 4°, bien qu'intervienne d'autre part l'influence du résonateur furyle, car celui-ci n'est plus assez puissant pour provoquer à lui seul la rupture :



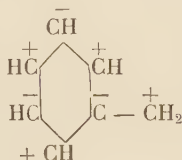
(1) KLAGES, *Berichte*, **39** (1906), 2587.

(2) R PAUL, *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1445.

(3) H. NORMANT, voir p. 66-68.

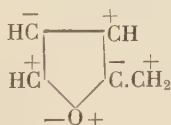
(4) FOSSE, *Bull. Soc. Chim.*, [3], **29** (1903), 421.

et se révèle ainsi plus faible que le résonateur phényle. Cette conséquence pouvait d'ailleurs être prévue par des considérations d'ionisation. L'effet de résonance de C_6H_5 sur la mobilité du radical benzyle s'explique par la formation aisée de l'ion heptapolaire :



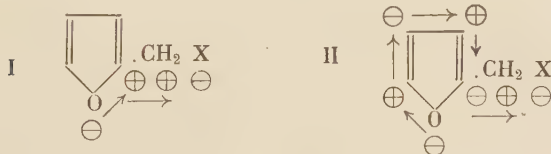
puisque le radical phényle bien qu'amphotère manifeste en dehors de la résonance une tendance négative.

La mobilité du radical furfuryle ferait intervenir l'ion :



dont la probabilité de formation est bien plus faible.

En effet cette ionisation développe deux charges opposées sur l'atome d'oxygène, alors qu'il résulte des expériences de Tschelinzeff ⁽¹⁾ que les composés furanniques se combinent difficilement aux alcoolates organo-magnésiens, et que par ailleurs la tendance de l'oxygène est négative. L'influence de cette polarité peut se transmettre au groupement CH_2 , suivant :



Dans (I) la résonance entre l'effet de O et celui du substituant mobile X est discordante. Et si dans la forme (II) elle

(¹) TSCHELINZEFF, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 35 (1924), 751.

est concordante, elle ne doit pas être bien marquée, si l'on admet un décrétement dans la transmission de l'influence. Nous devons donc considérer le radical furyle comme un résonateur négatif plus faible que le phényle.

§ I. — *Essai de saponification du phénate de furfuryle.*

Avant d'aborder l'étude de l'hydrogénolyse des éthers furfuryliques, nous avons voulu nous rendre compte de leur résistance aux réactifs alcalins. On sait en effet que les éthers benzyliques s'hydrolysent assez facilement par l'action de l'hydroxyde de potassium.

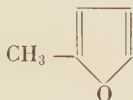
Dans un premier essai, nous avons chauffé à reflux, pendant 8 heures, l'oxyde de furfuryle et de phényle avec un excès d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 30 o/o. L'éther oxyde n'a pas été sensiblement altéré. Enfin, en milieu hydro-alcoolique, malgré un chauffage de 14 heures, nous n'avons isolé que des traces de phénol.

§ II. — *Hydrogénolyse de l'oxyde de furfuryle et de phényle.*

L'appareil se compose d'un ballon de 2 litres muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant vertical très efficace. Ce dernier est relié à un condenseur plongé dans un mélange réfrigérant. Une solution de 50 g. d'éther furfurylique dans 200 cm³ d'alcool absolu est versée rapidement sur 52 g. de sodium coupé en gros morceaux. La réaction est vive et l'hydrogène qui se dégage possède l'odeur éthérée du sylvane. Quand elle est calmée, on chauffe, en ajoutant encore peu à peu 50 cm³ d'alcool. Puis on termine au bain de paraffine, en désagrégeant avec précautions le sodium restant par addition d'un peu d'eau. On entraîne ensuite le contenu du ballon à la vapeur d'eau. Les portions de tête (20 à 30 cm³) sont recueillies à part dans un flacon plongé dans un mélange

réfrigérant. On leur ajoute le liquide du condenseur et lave le tout à l'eau. Le liquide incolore qui surnage est séché sur du chlorure de calcium et distillé.

Sous 760 mm., il passe à 64°, 14 g. 2 d'un liquide mobile à odeur éthérée qui est le méthyl- α furanne :



Desséché sur sodium et rectifié, il possède les constantes suivantes :

$$D_{16}^{14}, 0,915 \quad N_D^{14}, 1,4335,$$

qui sont sensiblement celles indiquées pour le sylvane par R. Paul ⁽¹⁾.

Le dérivé chloromercurique se présente sous forme de cristaux, jaune crème, fusibles à 134°. C'est bien le point de fusion du méthyl-2 chloromercuri-5 furanne ⁽¹⁾.

Le résidu du ballon, étendu d'un peu d'eau, est extrait à l'éther. La couche éthérée est séchée sur SO_4Na_2 et distillée. On recueille à 135°, sous 13 mm., 3 g. d'éther furfurylique inaltéré.

La couche aqueuse est acidifiée et extraite à l'éther. L'extrait éthéré après séchage est distillé. Il fournit, à 85°, sous 14 mm., 24 g. de phénol (théorie 25,3); l'hydrogénolyse est donc presque totale.

En résumé, 47 g. d'oxyde de furfuryle et de phényle nous ont donné 14 g. 2 de sylvane contre 22 g. 1, soit un rendement de 64 o/o de la théorie.

Les pertes en méthyl- α furanne sont dues à la volatilité de ce composé. Il y a donc lieu de penser que le rendement précédent pourra être amélioré et que la réaction pourra constituer une bonne méthode de préparation du sylvane. Si ce

⁽¹⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 2 (1935), 2224.

dérivé furannique a déjà été obtenu par Kijner ⁽¹⁾ et Wolff ⁽²⁾ en décomposant l'hydrazone du furfural, il faut remarquer cependant que cette réaction outre qu'elle est onéreuse ne permet pas d'opérer facilement sur de grandes quantités de substance.

§ III. — *Hydrogénolyse de l'éther furfurylique du p-Crésol.*

L'essai a été conduit comme précédemment. A partir de 47 g. d'éther furfurylique, nous avons obtenu 13 g. de sylvane pur, caractérisé par son dérivé chloromercurique.

Le liquide restant dans le ballon, après entraînement à la vapeur d'eau, ne se sépare pas en deux couches mais reste un peu trouble. On l'agite avec un peu d'éther de pétrole. Cet extrait est séché sur du chlorure de calcium. Par évaporation du solvant, il laisse de belles aiguilles prismatiques qui après purification fondent à 50°-51°. Il s'agit de l'éther furfurylique n'ayant pas réagi, on en récupère 2 g. 5 environ.

La couche aqueuse est acidifiée et extraite de l'éther. On chasse l'éther, puis on distille. On recueille 23 g. de *p*-Crésol identifié par son dérivé oxyacétique, fusible à 134°-136° qui est aussi le point de fusion indiqué par Koelsch ⁽³⁾.

Ainsi 44 g. 5 d'éther furfurylique ont donné 13 g. de méthyl- α furanne, soit 67 o/o de la théorie et 23 g. de *p*-Crésol, soit un taux d'hydrogénolyse de 90 o/o.

§ IV. — *Hydrogénolyse de l'éther furfurylique de l'o-furfurylphénol.*

On a opéré sur 58 g. d'éther furfurylique.

Le traitement habituel nous a fourni 5 g. de sylvane, soit un rendement de 25 o/o seulement de la théorie. Le résidu de

⁽¹⁾ KIJNER, *Journal Soc. Phys. Chim. Russe*, 43 (1912), 1563.

⁽²⁾ WOLFF, *Ann. der Chem.*, 394 (1912), 86.

⁽³⁾ KOELSCH, *Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931), 304.

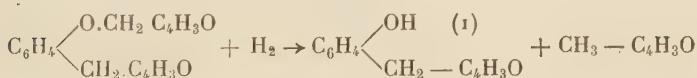
l'entraînement à la vapeur d'eau se sépare ici en deux couches nettes. La couche supérieure extraite à l'éther, puis au benzène est séchée sur SO_4Na_2 . Il passe à la distillation, sous 16 mm., à 204° - 205° , un liquide jaune qui est l'éther oxyde de départ, soit 8 g. 5 environ.

De la couche aqueuse on retire 38 g. de phénols qui, distillés sous 20 mm., se séparent en deux fractions principales : de 160° à 180° : 12 g. 5 et de 200° à 225° : 13 g. 5 avec quelques fractions de tête et de queue.

Fraction 160° - 180° . — Après plusieurs rectifications, on a isolé un cœur possédant les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{21,5} : 168^\circ\text{-}170^\circ ; D_{16}^{27}, 1,151 ; N_D^{27}, 1,5640.$$

R. M. trouvée : 49,16. Calculée pour l'*o*-furfurylphénol R. M. : 49,43. Pour caractériser ce phénol, nous l'avons fait réagir sur l'acide monochloracétique selon la technique décrite dans la deuxième partie. Les cristaux obtenus fondent à 126° et mélangés au dérivé oxyacétique de l'*o*-furfurylphénol, fondent encore à 126° . Il s'agit donc bien du phénol orthofurfurylé provenant de l'hydrogénolyse de son éther furfurylique :



Fraction 200° - 225° . — *Hydroxy-1 difurfuryl-2-6 benzène* ($\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^3$). — Cette fraction rectifiée avec soin, fournit un liquide légèrement visqueux, à peine teinté en jaune quand il vient d'être distillé. Il ne développe aucune coloration dans une solution de chlorure ferrique. Ses constantes sont les suivantes :

$$\text{Eb}_8 : 188^\circ\text{-}191^\circ ; D_{16}^{27}, 1,1778 ; N_D^{27}, 1,5719.$$

C'est un phénol difurfurylé, probablement en 2-6, d'après ce que nous verrons plus loin.

$$\text{R. M. trouvé} : 70,95. \text{ Calculé} : 71,03.$$

Analyse. — Trouvé o/o : H, 5,69; C, 75,31. Calculé pour $C_{16}H_{14}O_3$: H, 5,51; C, 75,58.

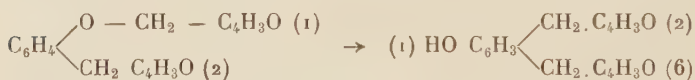
Phényluréthane ($C_{23}H_{19}O_4N$). — 2 g. 5 de phénol et 1 g. 2 d'isocyanate de phényle-sont chauffés en tube scellé à 150° pendant 2 heures.

La masse est dissoute dans le benzène et traitée par du noir actif. Après filtration, l'addition d'éther de pétrole provoque la précipitation d'aiguilles blanches soyeuses. Celles-ci après deux cristallisations dans un mélange benzène-éther de pétrole, fondent à 129°5.

Trouvé o/o : N, 3,60. Calculé o/o : N, 3,75.

Le dérivé oxyacétique cristallise mal.

Ce difurfurylphénol proviendrait ici d'une migration en *o'*, du radical furométhyle, ce qui explique la faible production observée de sylvane :



§ V. — Préparation et hydrogénolyse de l'oxyde de furfuryle et de méthyle.

Cet éther oxyde a déjà été obtenu par Wissel et Tollens ⁽¹⁾ par action de l'iodure de méthyle sur le furylcarbinol en présence d'hydroxyde de potassium. Il a été reproduit par Zanetti ⁽²⁾, avec un rendement de 27 o/o, en faisant réagir l'iodure de furfuryle brut sur le méthylate de potassium.

Nous avons pensé que la condensation du sulfate de méthyle avec l'alcool furfurylique, en milieu alcalin, nous donnerait ce composé. L'opération a été menée de la façon suivante : dans une solution de 12 g. 6 de sodium dans 200 cm³ d'alcool absolu, on verse 54 g. de furylcarbinol pur et sec. On chasse alors l'éthanol dans le vide.

(1) WISSEL et TOLLENS, *Ann. der Chem.*, 272 (1892), 291.

(2) ZANETTI, *Amer. Chem. Soc.*, 49 (1927), 1061.

Le résidu solide est mis en suspension dans de l'éther anhydre. On y laisse tomber goutte à goutte une solution éthérée de 63 g. de sulfate diméthylque. La réaction se manifeste par une ébullition de l'éther. On chauffe ensuite au bain-marie pour l'achever. On ajoute de l'eau pour dissoudre le sulfométhylate de sodium et un peu de soude jusqu'à réaction franchement alcaline. La couche éthérée est décantée et séchée sur du carbonate de potassium pendant une nuit. On chasse l'éther et distille sous pression ordinaire. Le thermomètre monte rapidement à 134° et on recueille de 134° à 136°, 43 g. d'un liquide mobile, d'odeur assez agréable, qui est l'oxyde de furfuryle et de méthyle. Les constantes obtenues :

$$D_{16}^{20}, 1,016 \quad N_D^{20}, 1,4571,$$

sont celles indiquées par Kirner (¹); Wissel et Zanetti qui n'ont déterminé que la densité, en donnant une valeur trop forte.

Le rendement atteint facilement 70 o/o de l'alcool furfurylique utilisé.

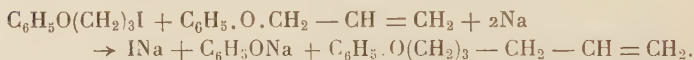
L'hydrogénolyse de ce composé a été tentée dans des conditions rigoureusement identiques à celles signalées pour les éthers furfuryliques de phénols. Nous n'avons jamais pu réaliser une transformation en méthylfuranne dépassant 12 o/o de l'éther oxyde.

(¹) KIRNER, *Amer. Chem. Soc.*, 50 (1928), 1955.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES ÉTHERS FURFURYLIQUES DE PHÉNOLS : ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS MIXTES

Dans la synthèse des éthers oxydes de l'hexane diol-1-6, au moyen du sodium et des alcoxyiodopropanes, R. Dionneau ⁽¹⁾ a toujours observé la formation d'une certaine quantité d'éther hexénique. La production du phénoxy-6 hexène-1 est interprétée, en particulier par la réaction :



En remplaçant l'oxyde d'allyle et de phényle par le furoxybenzène, l'élimination de l'iode et du phénoxy par le sodium conduirait au (phénoxy-4 butyl)- α furanne :



Cette condensation présente un certain intérêt du fait que les éthers halogénés $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{X}$ ne donnent pas de dérivés magnésiens ⁽²⁾.

Un essai a été effectué à partir de l'éthoxyiodopropane dans les conditions opératoires indiquées par Dionneau, c'est-à-dire à froid. Il convient d'ailleurs d'éviter ici toute élévation de température qui peut modifier le sens de la réaction. Schorigin a montré en effet que l'oxyde d'allyle et de phényle ⁽³⁾ est décomposé à 100° par le sodium, tandis

⁽¹⁾ R. DIONNEAU, *Ann. de Chimie* [9], 3 (1915), 220.

⁽²⁾ R. PAUL, *Ann. de Chimie* [10], 18 (1932), 312.

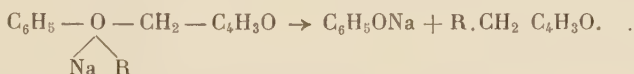
⁽³⁾ SCHORIGIN, *Berichte*, 60 (1927), 2369.

que l'oxyde de benzyle et de phényle ⁽¹⁾ subit une transposition carbinolique :

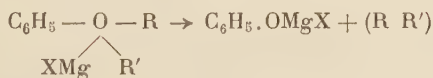


Nous n'avons pu isoler que des traces de phénol. Le dérivé iodé a pratiquement disparu, tandis que l'éther furfurylique a été récupéré en presque totalité. Dans ces conditions expérimentales, la mobilité du radical furfuryle se révèle donc plus faible que celle du radical allyle.

En admettant avec Schorigin ⁽²⁾ que, dans l'action du sodium sur un halogénure, il puisse se former un dérivé sodique, intermédiaire $\text{R} - \text{Na}$, celui-ci réagirait sur le phénate de furfuryle suivant l'équation :



Ceci nous a conduit à chercher si le remplacement du sodium, par le magnésium, fournirait cette fois un résultat positif. On sait depuis les travaux de Grignard ⁽³⁾ que les éthers oxydes de phénols sont scindés par les organomagnésiens d'après le schéma :



En général, les radicaux R , R' ne se soudent pas. L'un cède un atome d'hydrogène à l'autre pour former un mélange de carbures saturé et éthylénique. Cependant avec les radicaux méthyles, il y a addition avec formation d'éthane ⁽⁴⁾.

L'action du chlorure de *n*-butylmagnésium sur le phénate de furfuryle pouvait donner les dérivés suivants :

a) par soudure des radicaux : l'amylfuranne ($\text{Eb}_{20,5}$: 64°-

⁽¹⁾ SCHORIGIN, *Berichte*, 57 (1924), 1634.

⁽²⁾ SCHORIGIN, *Berichte*, 41 (1908), 2717.

⁽³⁾ GRIGNARD, *C. R. Ac. Sc.*, 151 (1910), 322.

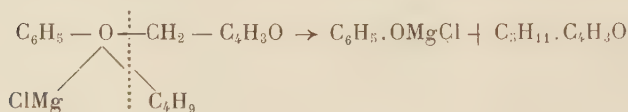
⁽⁴⁾ SIMONIS et REMMERT, *Berichte*, 47 (1914), 269.

65°), l'octane (Eb₇₆₀ : 125°) et le difurylthane (Eb₁₂ : 87°-88°), facilement séparables.

b) par réarrangement des radicaux : du méthyl- α furanne, du butène et du butane.

Nous avons obtenu l'amy- α furanne qui se forme dans des proportions de 46 à 63 o/o selon l'éther phénolique utilisé (1).

Ces résultats sont comparables à ceux de Luttringhaus (2), qui en faisant réagir le bromure de *n*-butylmagnésium sur le phénate d'allyle, n'a isolé que du *n*-heptène-1. La réaction observée peut s'écrire :



Elle se manifeste par un dégagement gazeux important où il n'a été possible de déceler que des traces de carbure éthylénique. Les solutions éthérées, provenant de l'extraction des laveurs à eau de brome de plusieurs essais, séchées sur de l'anhydride phosphorique et distillées ont fourni quelques gouttes d'un liquide bouillant vers 164°-166° sous pression normale. C'est le point d'ébullition du dibromo-1-2 butane. Il s'est donc formé du butène par suite, sans doute, du réarrangement des radicaux butyles :



Cependant la faible quantité de composé éthylénique mis en évidence, ne permet pas d'expliquer par cette seule réaction la production abondante de butane.

Mais Challenger et Miller (3) en faisant bouillir l'anisole avec une solution éthérée de bromure de propylmagnésium ont observé un dégagement gazeux régulier résultant de

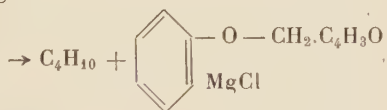
(1) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Sect. Rennes-Angers*, juin 1939.

(2) LUTTRINGHAUS, SAAF et HAUSCHILD, *Berichte*, **71** (1938), 1673.

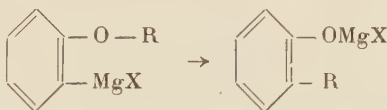
(3) CHALLENGER et MILLER, *J. Chem. Soc.* (1938), 894.

l'introduction du groupe MgBr , en ortho, dans le noyau benzénique.

Par ailleurs, Gilman ⁽¹⁾ a montré que l'anisole est également métallé en ortho, dans des proportions pouvant atteindre 64 o/o selon le solvant et la nature de l'organométallique. Ceci nous porte à penser, qu'avec les éthers furfuryliques, il se produit la réaction :



Il a été possible, généralement, de caractériser l'*o*-furfurylphénol isomère de l'éther oxyde. La formation de ce composé résulterait du réarrangement :



Nous avons constaté que le bromure de magnésium ne provoquait pas l'isomérisation de l'éther furfurylique.

§ I. — *Action du bromure de n-butylmagnésium sur l'éther furfurylique du phénol.*

L'appareil comprend un ballon muni d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'un réfrigérant vertical. Celui-ci est relié à un réfrigérant descendant en liaison avec un ballon à distiller. On réunit la tubulure latérale de ce dernier à deux flacons laveurs contenant de l'eau de brome et ceux-ci à un gazomètre.

On prépare le magnésien à partir de 4 g. 6 de magnésium, 100 cm³ d'éther anhydre et 30 g. de bromure de *n*-butyle, en amorçant par un cristal d'iode.

(1) GILMAN et BEBB, *Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939), 109.

Après disparition du métal, on chasse au bain-marie la moitié de l'éther. On ajoute alors 24 g. d'oxyde de furfuryle et de phényle, il n'y a pas d'échauffement sensible. On chauffe à reflux au bain-marie à 60°-65° pendant 1 heure, après quoi on distille l'éther.

Il apparaît dans le ballon des vapeurs blanches tandis qu'il se déclenche une réaction violente où la masse est expulsée dans les réfrigérants.

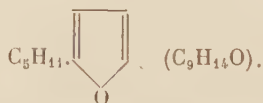
Après refroidissement, on ajoute de l'éther, puis on décompose le contenu du ballon et des réfrigérants par de l'eau glacée et légèrement acide. La couche éthérée est lavée à l'eau, puis à plusieurs reprises par une solution d'hydroxyde de sodium à 30 o/o pour entraîner les phénols. Elle est ensuite séchée sur SO_4Na_2 puis distillée.

Sous 17 mm., on a isolé à :

67°-70° : 5 g. d'amylfuranne, soit un rendement de 31 o/o ;
135°-140° : 4 g. d'éther furfurylique de départ.

Les phénols, libérés de la couche alcaline, séchés et distillés, ont fourni : 4 g. 5 de phénol, soit 40 o/o de l'éther oxyde ; 9 g. d'o-furfurylphénol distillant à 154°-156° sous 16 mm. caractérisé par sa phényluréthane fusible à 99°-100° décrite plus loin. Le rendement est de 44 o/o.

Amyl- α furanne :



C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 64°-65° sous 20 mm. 5.

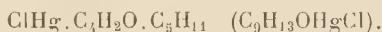
D_{16}^{19} , 0,883 ; N_D^{19} , 1,4482 ; R. M. tr. : 41,85 ; calc. : 42,28.

Cette dépression moyenne de 0,4 semble être générale pour les alcool- α furannes ⁽¹⁾.

(¹) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 2 (1935), 2227.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 10,11 ; C, 78,22. Calculé pour $C_9H_{14}O$: H, 10,14 ; C, 78,26.

Chloromercuri-5 amyl-2 furanne ou



Ce dérivé a été préparé et analysé suivant les indications de R. Paul (¹). Par cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient des cristaux fins, blanc crème. Ils fondent à 84°-85° (Maquenne proj.).

Analyse. — Trouvé o/o : Hg, 53,57. Calculé o/o : Hg, 53,76.

§ II. — *Action du chlorure de n-butylmagnésium sur l'oxyde de furfuryle et de phényle.*

Dans cet essai et les suivants, on a remplacé le bromure de butyle par le chlorure et opéré de manière à éviter la réaction vive indiquée ci-dessus. On a utilisé 0 mol. 14 d'éther furfurylique. Après addition de l'éther phénolique on chauffe à reflux pendant 1 heure.

On chasse ensuite la moitié de l'éther qu'on remplace par un égal volume de benzène anhydre. On continue alors à distiller l'éther, jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la vapeur monte à 70°. A ce moment la réaction se déclenche. On rétablit le courant d'eau dans le réfrigérant vertical et on chauffe à reflux durant 3 heures environ, temps au bout duquel le dégagement a cessé.

Après refroidissement, le contenu du ballon, séparé en deux couches, est décomposé à la manière habituelle. Le volume gazeux recueilli est de 1 litre environ.

La couche éthérée a fourni : 7 g. 5 d'amylfuranne (46 o/o de la théorie), 4 g. de phénate de furfuryle et 1 g. 5 de résidu.

La couche alcaline a donné : 6 g. 5 de phénol (60 o/o de l'éther oxyde), 6 g. 5 d'o-furfurylphénol (soit 31 o/o de l'éther) et 2 g. de queues.

§ III. — *Action du chlorure de n-butylmagnésium sur l'éther furfurylique du p-Crésol.*

L'addition de l'éther furfurylique au magnésien ne produit aucun échauffement. Après réaction, on obtient une solution ambrée surmontant un précipité granuleux. Le volume gazeux est de l'ordre de 500 cm³.

La couche étherée a fourni :

7 g. d'amylfuranne (48 o/o de la théorie); 6 g. 5 d'éther inaltéré; et un faible résidu distillant sans point fixe.

De la couche alcaline, on a retiré :

8 g. de *p*-crésol (69 o/o de l'éther oxyde); 4 g. d'*o*-furfuryl *p*-crésol identifié par son dérivé oxyacétique fusible à 127°,5-128° décrit plus loin, soit 20 o/o de l'éther.

§ IV. — *Action du chlorure de n-butylmagnésium sur l'éther furfurylique du gaïacol.*

L'addition au magnésien, d'une solution étherée de l'éther furfurylique provoque dans ce cas un échauffement marqué, tandis qu'il se sépare un précipité blanc.

La couche supérieure a donné :

12 g. d'amylfuranne (63 o/o de la théorie); 2,5 d'un liquide jaune visqueux bouillant à 175°-180° sous 21 mm., qui n'est pas l'éther initial, et 3 g. de résidu.

La rectification des phénols a permis d'isoler :

13 g. de gaïacol (74 o/o de l'éther oxyde) et 4 g. d'un produit à point d'ébullition élevé, sans doute l'*o*-furfurylgaïacol. Son dérivé oxyacétique fond à 106°.

§ V. — *Action du chlorure de n-butylmagnésium sur l'éther furfurylique de l'o-furfurylphénol.*

L'éther furfurylique ajouté au magnésien provoque un léger échauffement. On a opéré ici sur 35 g. d'éther oxyde.

Le volume gazeux n'a pas été mesuré mais s'est montré abondant. De la couche étherée on a extrait :

3 g. d'amylfuranne et 11 g. d'éther inaltéré.

La couche aqueuse a fourni 19 g. de phénols qui ont été méthylés par 15 g. de sulfate de méthyle selon la technique d'Ullmann. Par distillation sous 4 mm., on a recueilli :

4 g. 5 vers 136°;

8 g. 5 vers 183° et 4 g. de résidu.

La fraction 183° est identifiée par ses constantes au méthoxy-1 difurfuryl-2-6 benzène que nous retrouverons dans la deuxième partie. On observe donc ici, comme dans l'action de l'alcool et du sodium sur cet éther furfurylique, une migration en ortho du radical furométhyle.

Cependant la fraction 136° n'est pas l'éther méthylque de l'o-furfurylphénol qui bout à 136° sous 11 mm. Elle n'a pas été étudiée. Il y aurait peut-être alcoylation de la chaîne latérale, comme l'a observé Schorigin ⁽¹⁾ avec le sodium, pour les radicaux benzyle et triphénylméthyle.

La formation de ces phénols difurfurylés (79 o/o de l'éther oxyde) rend compte de la faible production d'amylfuranne qui atteint seulement ici 15 o/o de la théorie.

Nous devons signaler pour terminer qu'un essai effectué dans les mêmes conditions opératoires, sur l'oxyde d'allyle et de phényle, nous a fourni du *n*-heptène-1, sans trace de phénol allylé. Nous avons constaté en outre que la vitesse de la réaction est plus grande pour l'éther furfurylique que pour l'éther allylique.

Enfin Luttringhaus ⁽²⁾ a montré que si l'oxyde de cinnamyle et de phényle est encore scindé par l'action du bromure de *n*-butylmagnésium, l'oxyde de benzyle et de phényle par contre ne réagit pas.

Le rapprochement de ces résultats semble donc indiquer

⁽¹⁾ SCHORIGIN, *Berichte*, 58 (1925, 2028; 59 (1926), 2510.

⁽²⁾ LUTTRINGHAUS, *Loc. cit.*

que la coupure, par les dérivés organo-magnésiens mixtes RMgX , des éthers phényliques des alcools α -éthyléniques est relativement aisée. Les radicaux alcoyles de l'éther oxyde phénolique et de l'organo-magnésien se soudent pour donner un carbure :



Toutefois si la double liaison fait partie du noyau benzénique la scission est plus difficile. La rupture facile des éthers furfuryliques conduit à penser que dans de tels composés, l'hétérocycle présente un caractère plus éthylénique qu'aromatique. Ainsi l'action de l'alcool et du sodium aussi bien que celle des organo-magnésiens sur les éthers furfuryliques de phénols montre que dans ceux-ci le radical furfuryle est doué d'une grande mobilité.

Leur isomérisation partielle en *o*-furfurylphénols constitue un aspect particulier de la réaction de Grignard qui n'a pas encore été signalé à notre connaissance.

DEUXIÈME PARTIE

FURFURYLPHÉNOLS ET DÉRIVÉS

La préparation de ces composés présente certaines difficultés. Les méthodes habituelles de condensation des phénols avec les alcools ou leurs halogénures font intervenir des réactifs acides : acide sulfurique ou mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique ⁽¹⁾, acide phosphorique ⁽²⁾, chlorure de zinc ou poudre de zinc ⁽³⁾, chlorure d'aluminium ⁽⁴⁾ etc...

Quelques essais préliminaires, effectués dans ce sens, ont été décevants. La sensibilité de l'alcool furfurylique ou de son bromure aux agents acides se traduit par une résinification rapide et totale rendant les méthodes précédentes inapplicables.

Mais on pouvait espérer obtenir ces furfurylphénols par réarrangement thermique des éthers furfuryliques de phénols. Ces essais feront l'objet du Chapitre premier.

Dans le deuxième chapitre nous donnons deux procédés de préparation :

a) des phénols : par condensation du bromure de furfuryle avec les phénates alcalins, en milieu toluénique ;

b) de leurs éthers méthyliques : par réduction des furylanisyl-carbinols. On pourrait encore sans doute « furoyler » un éther phénolique et réduire la cétone obtenue par le pro-

⁽¹⁾ SMITH et NIEDERL, *Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933), 4151.

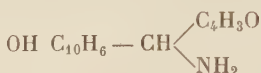
⁽²⁾ TCHITCHIBABINE, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 2 (1935), 513 et 517.

⁽³⁾ LIEBMANN, *Berichte*, 14 (1881), 1842.

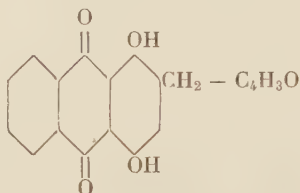
⁽⁴⁾ HUSTON, *Amer. Chem. Soc.*, 46 (1924), 2275. Ces références se rapportent aux alcools allylique et benzylique.

cédé Kijner-Wolff. Ce mode de furfurylation n'a pas été étudié.

Dans la littérature nous n'avons trouvé que deux exemples de corps possédant le radical furfuryle avec la fonction phénol. Betti ⁽¹⁾ par action du furfural, en présence d'ammoniac sur le β -naphtol, a obtenu le β -naphtolfurfurylamine :



Marschalk ⁽²⁾ a préparé la dihydroxy-1-4 furfuryl-2 anthraquinone :



en traitant la dihydroxyanthraquinone par le furfural, en milieu alcalin, en présence d'hydrosulfite de sodium.

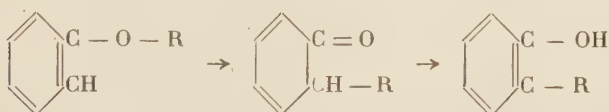
⁽¹⁾ BETTI et TORRICELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 33 (1902), 1.

⁽²⁾ MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.* [5], 3 (1936), 1559.

CHAPITRE PREMIER

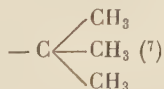
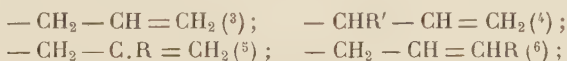
ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ÉTHERS FURFURYLIQUES DE PHÉNOLS

On admet généralement que le réarrangement thermique des éthers phénoliques en phénols substitués, s'effectue par l'intermédiaire d'une forme quinonique instable, et rentre ainsi dans le cadre de la transposition céto-énolique :



Cependant le mécanisme en est toujours discuté. Si les travaux de Hurd ⁽¹⁾ semblent montrer que le radical libre R ne se forme pas dans la migration en ortho, une étude cinétique récente de la réaction par Kincaid ⁽²⁾ ne permet pas de préciser ce point.

Mais un fait est certain, la transposition est importante, sinon totale, pour les radicaux très mobiles, tels que :



(1) HURD et SCHMERLING, *Amer. Chem. Soc.*, **59** (1937), 107.

(2) KINCAID et TARBELL, *Amer. Chem. Soc.*, **61** (1939), 3085; (1940), 728.

(3) CLAISEN, *Berichte*, **45** (1912), 3157; **58** (1925), 275.

(4) LAUER et FILBERT, *Amer. Chem. Soc.*, **58** (1936), 1388.

(5) BARTZ, MILLER, ADAMS, *Amer. Chem. Soc.*, **57** (1935), 371.

(6) HURD et COHEN, *Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 1917.

(7) SMITH, *Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933), 3720.

et faible ou nulle pour les éthers :



Adams et Powell ⁽²⁾ ont signalé qu'elle n'avait pas lieu pour l'oxyde de benzyle et de phényle.

Cependant Behaghel ⁽³⁾ en chauffant cet éther à 290° a obtenu un mélange de phénol, de monobenzylphénols *o* et *p*. et de dibenzylphénol.

Il était intéressant dans ces conditions d'examiner l'action de la chaleur sur les éthers furfuryliques de phénols, cette étude étant susceptible de nous fournir quelques renseignements nouveaux sur la mobilité du radical furométhyle. A supposer que le réarrangement se produise, pouvions-nous prévoir la position du radical alcoyle? Celui-ci paraît en général se placer en ortho (Claisen). En effet le réarrangement de l'oxyde d'allyle et de phényle a été repris par Lauer ⁽⁴⁾ en vue de déceler une migration en para. La conclusion de l'auteur est que si celle-ci se produit, elle est très faible. Par contre la transposition du phénate de *t*-butyle en *p-t*-butylphénol ⁽⁵⁾ constitue un exemple d'une telle migration en para; on a vu qu'elle se produit aussi avec le phénate de benzyle. Et pouvions-nous dans le phénol obtenu, être sûr d'avoir introduit le radical furfuryle? Il faut remarquer en effet que dans le réarrangement de Claisen, le radicale allyle ne migre pas simplement, mais se soude au noyau par son carbone γ ⁽⁶⁾:



[¹] SMITH, *Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 3720,

[²] ADAMS et POWELL, *Amer. Chem. Soc.*, 42 (1920), 646.

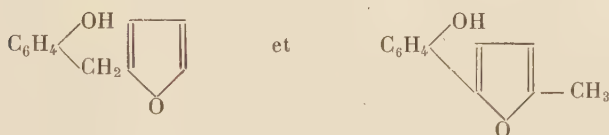
[³] BEHAGHEL et FREIENSCHNER, *Berichte*, 67 (1934), 1368.

[⁴] LAUER et LEFKLEY, *Amer. Chem. Soc.*, 46 (1939), 3042.

[⁵] SMITH, *Loc cit.*

[⁶] CLAISEN et TIETZE, *Berichte*, 58 (1925), 275.

quand de plus, il ne subit pas lui-même de réarrangement propre ⁽¹⁾. Or il arrive que le groupement furfuryle présente, lui aussi, parfois des anomalies. C'est ainsi que le chlorure de furfuryle, traité par le cyanure de sodium, ne donne que peu de furylacétonitrile $C_4H_3O - CH_2 - CN$ mais surtout le méthyl-5 furonitrile $CH_3.C_4H_2O.CN$ ⁽²⁾. Il n'était donc pas impossible de concevoir, *a priori*, la formation des deux phénols isomères :



§ I. — Action de la chaleur sur l'oxyde de furfuryle et de phényle.

58 g. d'éther furfurylique du phénol ont été chauffés au bain métallique dans un ballon muni d'un réfrigérant à air. L'éther fonce vers 200°. Des prélèvements sont ajoutés à une solution d'hydroxyde de sodium et agités avec de l'éther de pétrole. La couche aqueuse acidifiée ne libère pas de phénols. On a élevé la température à 230°-235° et maintenu à cette valeur pendant 2 heures. On a alors arrêté le chauffage à cause de la décomposition observée.

Après refroidissement on a ajouté au liquide noirâtre un égal volume d'une solution d'hydroxyde de potassium à 30 o/o. Les produits insolubles ont été rassemblés à l'éther de pétrole et séchés sur SO_4Na_2 . Par distillation sous 20 mm., on a recueilli :

de 137° à 141° : 30 g. d'éther initial; de 142° à 170° : 2 g. et 3 g. de résidu.

La distillation des phénols, libérés de la couche aqueuse, a fourni sous 22 mm :

⁽¹⁾ LAUER et FILBERT, *Loc. cit.*

⁽²⁾ SCOTT et JOHNSON, *Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932), 2549.

5 g. de phénol; de 140° à 180° : 10 g. 5, sans palier marqué et 4 g. 5 de queues.

La fraction 140°-180° se révélant complexe, nous avons préféré en préparer des dérivés cristallisés. L'expérience nous ayant montré que le dérivé oxyacétique du difurfurylphénol reste longtemps huileux tandis que celui de l'*o*-furfurylphénol cristallise bien, nous nous sommes adressés à ceux-ci.

Acide (furfuryl-4phénoxy)-acétique



La technique généralement suivie pour l'obtention de ces dérivés est à peu près celle indiquée par Kœlsch (1).

On dissout le phénol dans la quantité théorique de soude à 30 o/o et on lui ajoute le poids calculé d'acide monochloracétique dissous également dans la soude. On chauffe alors pendant 1 heure au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on dilue avec un peu d'eau, acidifie à ClH et extrait à l'éther. La couche éthérée lavée à l'eau est alors agitée avec une solution de carbonate acide de sodium. Ici, le sel de sodium peu soluble, précipite en paillettes nacrées. On l'essore, le lave à l'éther puis redissout dans l'eau chaude. On libère l'acide par addition de ClH concentré. L'oxyacétique est purifié par ébullition dans l'eau avec du noir actif. Par cristallisations répétées dans l'eau, on obtient des aiguilles blanches soyeuses, dont le point de fusion se fixe à 123° alors que le dérivé oxyacétique de l'*o*-furfurylphénol fond à 126°. Un mélange des deux échantillons accuse une forte dépression. Il ne s'agit donc pas du même composé.

Dosage acidimétrique. — P. M. trouvé : 236; calculé : 232.

Phényluréthane. — $C_{18}H_{15}O_3N$. On l'obtient en chauffant le phénol brut avec l'isocyanate de phényle à 120°-130° pen-

(1) KœLSCH, *Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931), 304.

dant 2 heures en tube scellé. Recristallisée plusieurs fois dans un mélange benzène, éther de pétrole, elle constitue des aiguilles soyeuses, fusibles à 106°-107°. La phényluréthane de l'*o*-furfurylphénol fond à 99°-100°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé N = 4,90; calculé: 4,77.

D'autres tentatives de réarrangement, effectuées dans des courants de gaz carbonique ou d'hydrogène, avec de la poudre de cuivre comme catalyseur ou en utilisant comme solvant la diéthylaniline, ne nous ont pas conduit à de meilleurs résultats. Dans ce dernier cas cependant, on a constaté que l'éther furfurylique ne subit pas de décomposition, même par chauffage à 215° pendant 3 heures.

Il résulte de nos essais que sous l'action de la chaleur, l'oxyde de furfuryle et de phényle, fournit entre autres produits, un phénol monofurfurylé. Les expériences suivantes nous ayant montré que le groupement furfuryle ne subit pas de réarrangement propre au cours de sa migration, nous pensons que le phénol obtenu est le parafurfurylphénol



*Pyrolyse de l'*o*-furfurylphénol.* — La décomposition observée dans l'essai précédent, à partir du moment où la température de réarrangement est atteinte, et la formation de phénol ordinaire permettent de supposer que les furfurylphénols sont très sensibles à l'action de la chaleur.

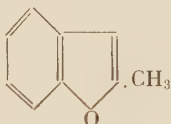
Pour s'en assurer, on a chauffé 60 g. d'*o*-furfurylphénol vers 230°-240° de manière que les produits de pyrolyse distillent très lentement et qu'il ne reste plus dans le ballon qu'une masse charbonneuse. Le distillat se sépare en deux couches, dont la plus légère est constituée par de l'eau.

On entraîne les produits phénoliques à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium et par distillation on en isole facilement du phénol.

La couche étherée, séchée sur du chlorure de calcium a

été distillée. Sous 19 mm., on a recueilli entre 86°-94° environ 5 g. de liquide qui, rectifié deux fois, a permis d'isoler sous 19 mm., à 88°-90° (non corrigé) 2 g. d'un composé mobile, à odeur fine.

L'analyse montre que ce n'est ni le difuryléthylène attendu : $C_4H_3O.CH=CH.C_4H_3O$ qui fond à 100°, ni le difuryléthane décrit comme une huile incolore se résinifiant à l'air ⁽¹⁾. Les constantes observées sont par contre en accord excellent avec celles du composé décrit par Adams ⁽²⁾ comme le méthylène coumaranne et que l'on doit considérer d'après Claisen ⁽³⁾ comme la méthyl- α coumarone (ou méthyl- α benzofuranne).



D_{16}^{22} , 1,051; N_D^{22} , 1,555₈; R. M. tr. : 40,35; calc. : 39,14

exaltation due à la conjugaison des doubles liaisons.

Pour ce corps Adams indique en effet :

Eb_{20} , 93°-94°; D^{24} , 1,050; N_D^{22} , 1,555 et Hurd ⁽⁴⁾ N_D^{25} , 1,5552.

Les résultats de l'analyse sont d'ailleurs satisfaisants :

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,26; C, 81,25. Calculé pour C_9H_8O : H, 6,06; C, 81,81.

Le fait que nous ayons isolé le méthyl-2 benzofuranne, conduit à admettre que l'*o*-furfurylphénol est un produit de la pyrolyse du furfuroxybenzène ou de son réarrangement thermique. Si nous n'avons pu caractériser que l'isomère para, c'est que l'orthophénol s'est détruit en partie par cyclisation. Cette tendance à la cyclisation est connue pour les phénols possédant en ortho, une double liaison β - γ .

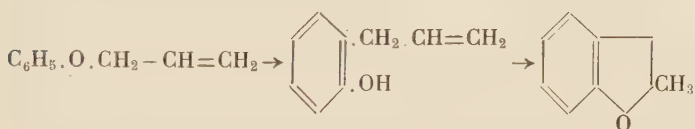
⁽¹⁾ REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, **13** (1930), 345.

⁽²⁾ ADAMS et RINDFUSZ, *Amer. Chem. Soc.*, **41** (1919), 648.

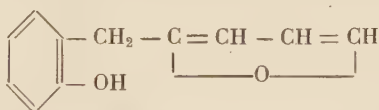
⁽³⁾ CLAISEN, *Berichte*, **53** (1920), 322.

⁽⁴⁾ HURD et WEBB, *Amer. Chem. Soc.*, **58** (1936), 2192.

C'est ainsi que parmi les produits de la pyrolyse de l'oxyde d'allyle et de phényle Hurd (1) a pu mettre en évidence le méthyl-2 coumaranne, dont l'apparition s'explique d'ailleurs aisément :

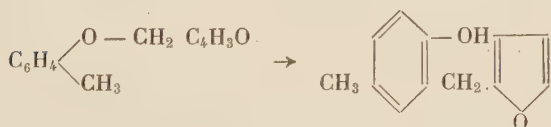


Mais ici la double liaison β - γ étant enfermée dans l'hétérocycle :



le mécanisme de la réaction apparaît plus compliqué, et différent, car l'obtention d'un benzofuranne au lieu d'un coumaranne(ou dihydro-benzofuranne) et la formation d'eau observée n'excluent pas la possibilité d'une hydrolyse du noyau furannique. Le faible rendement obtenu (2 g. à partir de 60 g.) rendait difficile la caractérisation des produits accessoires et le mécanisme n'a pu être éclairci. Notre but initial était d'ailleurs tout simplement de mettre en évidence la formation de phénol.

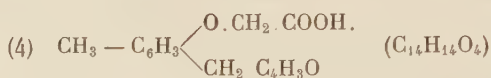
II. — Action de la chaleur sur l'éther furfurylique du p-Crésol.



A partir de 20 g. d'éther furfurylique, on a obtenu 9 g. de phénols bruts qui ont été transformés en dérivés oxyacétiques. Par cristallisation fractionnée de l'eau bouillante, on

(1) HURD, *The pyrolysis of carbon Compounds*. The chemical catalog Co New-York (1929).

a pu séparer quelques cristaux fondant à 134°-136°, point de fusion de l'oxyacétique du *p*-Crésol ⁽¹⁾ et un abondant précipité d'aiguilles soyeuses fusibles à 127°5-128° qui constituent l'acide (*furfuryl-2 méthyl-4 phénoxy*)-acétique :



Dosage acidimétrique. — P. M. trouvé : 252 ; calculé : 246.

Le phénol préparé suivant la réaction de Claisen et décrit dans le chapitre suivant fournit bien le même composé comme le montre l'épreuve du mélange. Ceci établit le réarrangement en ortho, par rapport à l'hydroxyle du radical furfuryle.

Les éthers furfuryliques du *p*-nitrophénol et du *p*-Cl phénol chauffés respectivement à 210° et 235° sont le siège de réactions fortement exothermiques avec décomposition conduisant aux phénols initiaux.

Il résulte des observations précédentes que les furfuryl-phénols ne peuvent pas être préparés par réarrangement thermique des éthers oxydes correspondants, tant à cause de la complexité des produits obtenus que de la sensibilité de ces phénols à l'action de la chaleur. Cette complexité qui rapproche l'oxyde de furfuryle et de phényle de l'oxyde de benzyle et de phényle est l'indice d'une mobilité moins grande du radical alcoyle et se traduit par une température plus élevée de transposition. L'évaluation de celle-ci qui est de l'ordre de :

200° pour le phénate d'allyle,

230° pour le phénate de furfuryle,

260° pour le phénate de benzyle,

conduit ainsi à classer ces radicaux dans l'ordre suivant de mobilité décroissante :

Allyle, furfuryle, benzyle

qui a d'ailleurs déjà été admis à la suite d'autres considérations.

⁽¹⁾ KOELSCH, *Loc. cit.*

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES FURFURYLPHÉNOLS OU DE LEURS DÉRIVÉS

A. — PRÉPARATION DES FURFURYLPHÉNOLS PAR CONDENSATION DU BROMURE DE FURFURYLE AVEC LES PHÉNATES ALCALINS

L'étude théorique de la réaction a été faite dans le chapitre II de la première partie, à propos de la préparation des éthers furfuryliques de phénols. Nous avons alors indiqué qu'en effectuant la condensation en milieu toluénique, on peut introduire le radical furfuryle dans le noyau benzénique et obtenir ainsi des phénols furfurylés avec des rendements assez satisfaisants. La partie expérimentale est exposée ci-après.

§ 1. — *Préparation de l'o-furfurylphénol* *(ou hydroxy-1 furfuryl-2 benzène).*

Essai I. — A une suspension de 14 g. de sodium en poudre, dans 100 cm³ de toluène anhydre, on ajoute peu à peu une solution de 66 g. de phénol dans 200 cm³ de toluène. On chauffe ensuite au bain d'huile jusqu'à disparition totale du métal. Cette précaution est indispensable sinon on risque une réaction violente et une résinification importante par addition de bromure de furfuryle.

Après refroidissement, une solution étherée de bromométhylfuranne préparée à partir de 66 g. de furylecarbinol, y

est versée graduellement. La réaction est vive, on la complète par chauffage d'une heure au bain-marie. On ajoute alors de l'eau pour dissoudre le bromure de sodium et on acidifie très légèrement. La couche toluénique est décantée et agitée à plusieurs reprises avec une solution d'hydroxyde de sodium à 30 o/o.

La couche alcaline, acidifiée, libère les phénols qui sont extraits à l'éther. L'extrait étheré est séché sur SO_4Na_2 .

De la couche toluénique, on retire par distillation 7 g. d'oxyde de furfuryle et de phényle, soit un rendement de 6 o/o.

La rectification des phénols donne :

16 g. de phénol,

47 g. d'*o*-furfurylphénol,

10 g. d'un liquide bouillant vers 210° sous 11 mm., non caractérisé ici, qui est le difurfuryl-2-6 phénol, mais isolé dans les essais suivants sous forme d'éther méthylique.

Le rendement en *o*-furfurylphénol, compté à partir de l'alcool furfurylique, est de 38 o/o.

Essai II. — Le phénate est préparé par addition de phénol à une solution alcoolique de sodium. On ajoute alors du toluène et on chasse l'alcool et une partie du toluène au bain de paraffine. Le phénate se sépare alors sous forme de fines aiguilles. On continue ensuite l'opération comme dans l'essai précédent.

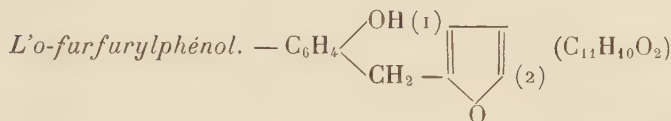
A partir de 66 g. de phénol et de 66 g. de furyl-carbinol, nous avons obtenu :

40 g. d'*o*-furfurylphénol, soit un rendement de 35 o/o et 17 g. d'oxyde de furfuryle et de phényle (rendement 25 o/o).

La proportion des produits résineux a beaucoup diminué.

Des essais effectués sur du phénate de sodium commercial nous ont donné des rendements moins élevés. L'addition de quelques gouttes de pipéridine ne favorise pas la réaction. L'extraction des phénols par l'alcali de Claisen (400 cm³ d'eau, 350 g. d'hydroxyde de potassium et alcool méthylique

pour un litre) n'est pas plus avantageuse que celle indiquée ci-dessus.



est un liquide incolore, épais, dont l'odeur rappelle l'huile de café ⁽¹⁾. Il donne une coloration rouge avec le nitrate d'urane ⁽²⁾. Fortement chauffé ou sous l'influence d'une trace d'acide, il donne des résines ambrées.

Il bout à 151°-153° sous 14 mm.

D₁₅¹⁷, 1,157; N_D¹⁷, 1,5689; R. M. tr. : 49,27; calc. 49,43.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 5,97; C, 75,58. Calculé pour C₁₁H₁₀O₂ : H, 5,74; C, 75,85.

Phényluréthane. — C₁₈H₁₅O₃N. Elle a été obtenue en chauffant deux heures au bain-marie bouillant et en tube scellé 3 g. 5 de furfurylphénol avec 2,4 d'isocyanate de phényle. Recristallisée dans le benzène, elle forme des aiguilles soyeuses, fusibles à 99°-100°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N = 4,91; Calculé : 4,77.

Acide (furfuryl-2 phénoxy)-acétique



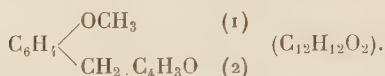
On le prépare suivant la technique déjà indiquée. On l'extrait de la solution étherée au moyen de carbonate acide de sodium. L'acide libéré par addition de ClH concentré est recristallisé plusieurs fois dans l'eau bouillante. Il constitue des aiguilles soyeuses, fusibles à 126°.

Dosage acidimétrique. — P. M. Trouvé : 236; Calculé : 232.

(¹) GRAFE, *Mon. f. Chem.*, 33 (1912), 1389, signale que l'huile de café renferme 50 o/o d'alcool furfurylique et des phénols non identifiés.

(²) ALOY et RABAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 15 (1914), 680.

Ether méthylique de l'o-furfurylphénol
(ou méthoxy-1 furfuryl-2 benzène)



24 g. d'o-furfurylphénol ont été traités en solution alcaline par 19 g. de sulfate de méthyle selon la technique d'Ullmann. On a recueilli 17 g. 5 d'éther méthylique, soit un rendement de 70 o/o.

C'est un liquide incolore, bouillant à 136° sous 11 mm.

D_{15}^{12} , 1,108; N_D^{12} , 1,5526; R. M. tr. : 54,26; calc. : 54,18.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,48; C, 76,40. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{H}$, 6,38; C, 76,59.

Pour les applications ultérieures de l'o-furfurylphénol (hydrogénation en particulier) il est préférable de bloquer l'hydroxyle. Aussi par la suite nous n'avons pas isolé ce composé. Les phénols bruts obtenus suivant le mode opératoire de l'essai II ont été méthylés directement. L'éther méthylique est ainsi obtenu avec un meilleur rendement. Il convient toutefois d'éviter ici, comme pour le phénol lui-même, toute trace d'acide. Après la méthylation il faudra s'assurer que la couche aqueuse est franchement alcaline, sans quoi on s'expose à la distillation à une décomposition notable.

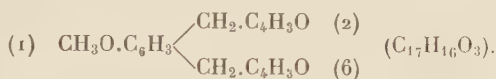
Voici les résultats obtenus de cette façon. Les phénols provenant de deux essais, effectués chacun à partir de 0 mol. 66 de furylecarbinol, sont réunis (205 g.) et méthylés par 163 g. de sulfate de méthyle en présence de 52 g. d'hydroxyde de sodium dans 300 cm³ d'eau.

Par distillation sous 16 mm., on a isolé :

après 42 g. d'anisole, de 142° à 148°, 77 g. d'éther méthylique de l'o-furfurylphénol (rendement : 32 o/o); de 150° à 180°, 8 g.; de 180° à 220°, 31 g., palier vers 210°, et un résidu de 30 g. non distillable.

Fraction 180°-220°. — Cette fraction est constituée, en

majeure partie, par l'éther méthylique du difurfuryl-2-6 phénol (ou *méthoxy-1 difurfuryl-2-6 benzène*) :



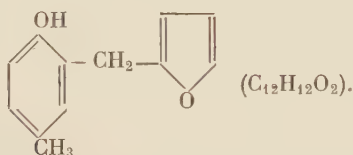
C'est un liquide jaune clair, visqueux, bouillant à 214° sous 18 mm. Rendement voisin de 18 o/o.

D_{16}^{16} , 1,153; N_D^{16} , 1,5655; R. M. : 75,73; calc. : 75,77.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,26; C, 76,07. Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$: H, 5,97; C, 76,11.

En résumé l'alcool furfurylique a été transformé en éthers méthyliques de furfurylphénols, après bromuration, condensation avec le phénate de sodium et méthylation, dans les proportions de 50 o/o, ce qui est très satisfaisant.

§ II. — *Préparation de l'o-furfuryl p-Crésol*
(ou *hydroxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène*) :

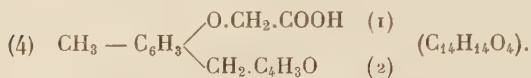


Ce phénol a été préparé suivant le procédé I du précédent paragraphe.

Les rendements obtenus sont : 16 o/o seulement en phénol et 22 o/o en éther furfurylique du *p*-Crésol. L'*o*-furfuryl *p*-Crésol est un liquide très visqueux, bouillant à 168°-170° sous 15 mm.

D_{15}^{16} , 1,143; N_D^{16} , 1,5703; R. M. tr. : 53,98; calc. : 54,05.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,51; C, 76,33. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$: H, 6,38; C, 76,59.

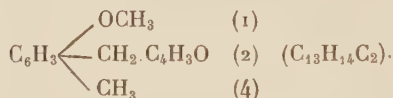
Acide furfuryl-2 méthyl-4 phénoxy-acétique

Cet acide se présente sous forme de petites aiguilles soyeuses, obtenues par cristallisation dans l'eau. Elles fondent à 127°5-128°.

Dosage acidimétrique. — P. M. trouvé : 253 ; calculé : 246.

Ce phénol s'altère par distillation, même sous 15 mm., en donnant une résine translucide dure et peu cassante. Les rendements seraient, sans doute, bien améliorés par distillation sous pression très réduite.

Ether méthylique de l'o-furfuryl p-Crésol
(ou méthoxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène) :



Les phénols bruts (120 g.) provenant d'un essai effectué sur 0 mol. 66 de furylcarbinol et 0 mol. 66 de *p*-Crésol, ont été méthylés directement.

On a isolé 40 g. d'éther méthylique, soit un rendement de 30 o/o. Il se forme, en outre, d'abondantes résines rougeâtres transparentes. Après plusieurs rectifications, on a isolé un liquide incolore, un peu visqueux, bouillant à 150° sous 11 mm.

D_{16}^7 , 1,100 ; N_D^7 , 1,5543 ; R. M. tr. : 58,83 ; calc. : 58,79.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,95 ; C, 76,83. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$: H, 6,93 ; C, 77,22.

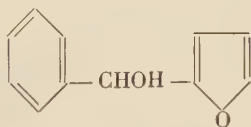
La rectification entraîne encore ici des pertes importantes.

Enfin, dans les mêmes conditions, le *p*-chlorophénol nous a donné une forte proportion de phénols dont nous n'avons

pu isoler le composé furfurylique. Nous n'avons pas été plus heureux en essayant d'obtenir son éther méthylique. Dans les deux cas, même par distillation sous 4 mm., il y a décomposition avec formation de résines rougeâtres. Il semble par contre qu'un substituant en ortho dans le phénol rende difficile ou impossible l'introduction du radical furométhyle. Diverses expériences sur l'*o*-Crésol et le gaïacol ne nous ont fourni que des traces de produits phénoliques à point d'ébullition élevé. Claisen ⁽¹⁾ a rencontré les mêmes difficultés dans la benzylation du gaïacol, le produit principal de la réaction étant toujours l'éther benzylique.

B. — PRÉPARATION DES ÉTHERS MÉTHyliQUES
DES FURFURYLPHÉNOLS
PAR RÉDUCTION DES FURYL-ANISYL-CARBINOLS

Les alcools dont le groupement fonctionnel est situé entre deux doubles liaisons α , sont facilement réduits en carbures. C'est le cas notamment du dinaphtopyranol, du xanthydrol ⁽²⁾, du benzhydrol ⁽³⁾. Ces conditions sont également réalisées quand le groupement furométhylolique est soudé à un noyau aromatique



et laissent entrevoir la possibilité de lui rattacher par ce procédé le radical furfuryle. En effet, R. Paul ⁽⁴⁾, en traitant par l'alcool et le sodium le furyl-phényl-carbinol a obtenu dans de très bonnes conditions le furfurylbenzène.

⁽¹⁾ L. CLAISEN, *Ann. der Chem.*, **442** (1925), 238.

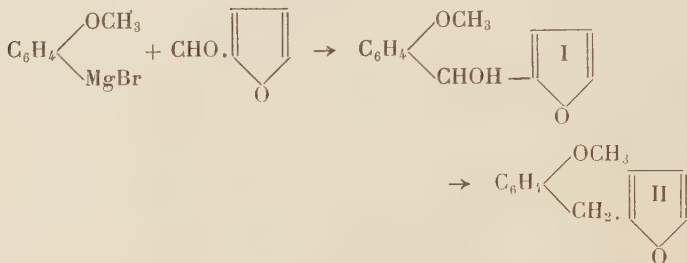
⁽²⁾ FOSSE, *Bull. Soc. Chim.* [3], **29** (1903), 421.

⁽³⁾ KLAGES, *Berichte*, **39** (1906), 2587.

⁽⁴⁾ R. PAUL, *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1445.

D'ailleurs, la présence dans le cycle benzénique d'un radical méthoxyle qui mobilise encore l'hydroxyle ⁽¹⁾ ne peut que faciliter la réduction.

Nous avons été conduit à préparer les furyl-anisyl-carbinols (I) par condensation du furfural avec les bromures d'anisylmagnésium et à réduire ces alcools en méthoxy-furfurylbenzènes ou éthers méthyliques de furfurylphénols (II) :



Appliquée à l'*o*-bromoanisole la méthode devait nous fournir le méthoxy-1 furfuryl-2 benzène déjà décrit. On aurait ainsi une preuve de la migration en ortho du radical furfuryle dans la condensation du bromométhylfuranne avec le phénate de sodium.

Nous avons préféré nous adresser d'abord au *p*-bromoanisole qui se prépare facilement et avec de bons rendements par bromuration directe de l'anisole.

§ I. — Préparation de l'éther méthylique du *p*-furfurylphénol (ou méthoxy-1 furfuryl-4 benzène).

Pour la préparation des furyl-alcoyl-carbinols, R. Paul ⁽²⁾ conseille de prendre un excès de l'organo-magnésien par rapport au furfural. Pour 1 molécule d'aldéhyde, nous avons utilisé 1,5 mol. de *p*-bromoanisole.

On prépare le magnésien à partir de 18 g. de magnésium

⁽¹⁾ FOSSE, *Bull. Soc. Chim.* [4], 3 (1908), 1077.

⁽²⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 4 (1937), 849.

et de 140 g. de bromure de *p*-anisyle. Après addition de ce dernier, on laisse le mélange à la température du laboratoire pendant 4 à 5 heures. Le ballon étant refroidi par un mélange réfrigérant à -15° , on y laisse couler peu à peu, tout en agitant, une solution de 48 g. de furfural (fraîchement distillé) dans un égal volume d'éther. La réaction est vive au début. Quand tout le furfural a été versé, on agite encore pendant une heure. On obtient ainsi une bouillie blanche qu'on abandonne durant une nuit. On décompose alors à l'eau glacée, de manière à obtenir un magma épais de magnésie et de bromure de magnésium. La couche étherée jaune paille est décantée. La bouillie magnésienne est lavée deux ou trois fois à l'éther. Les solutions étherées réunies sont séchées sur du carbonate de potassium. On chasse l'éther au bain-marie, puis dans le vide et on procède à la réduction du furyl-*p*-anisylcarbinol brut ainsi obtenu. Le carbinol dissout dans 700 cm³ d'alcool absolu est versé rapidement sur 69 g. de sodium en gros morceaux. Quand le métal a complètement disparu, on entraîne à la vapeur d'eau.

Le résidu du ballon se sépare en deux couches. La couche supérieure est décantée. La couche aqueuse est agitée avec un peu de benzène et l'extract séparé est ajouté à la première fraction. Le tout est séché sur SO₄Na₂ et distillé.

Sous 12 mm., on recueille après l'anisole, de 138° à 148° : 44 g. de l'éther méthylique attendu, et de 150° à 195° : 19 g. d'un liquide se prenant en masse.

Par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, on obtient des paillettes nacrées, peu solubles dans l'éther et fondant à 172° - 173° . C'est le *p*-dianisyle provenant de la réaction de duplication.

L'éther méthylique du p-furfurylphénol



est un liquide incolore, d'odeur anisée faible, bouillant à 144° - 145° sous 11 mm.

D_{16}^{10} , 1,105; N_{10}^{10} , 1,5509; R. M. tr. : 54,28; calc. : 54,18.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,50; C, 76,38. Calculé pour $C_{12}H_{12}O_2$: H, 6,38; C, 76,59.

Le rendement en produit pur, compté à partir du furfural, est de 42 o/o.

Les alcoyl- α furannes ⁽¹⁾ peuvent être également préparés par condensation des organomagnésiens mixtes avec le bromure de furfuryle. Nous avons effectué quelques essais dans ce sens, tous ont été négatifs, même en prenant le bromure de *p*-anisylmagnésium en large excès. La réaction ne commence qu'à la température ordinaire et quand la moitié du bromure de furfuryle a été ajoutée, tout se prend en une masse goudronneuse noire.

Nous n'avons pas réussi non plus à isoler le furyl-*p*-anisylcarbinol. Ce composé, soigneusement débarrassé du furfural en excès, se décompose à la distillation même sous 3 mm. Il ne donne pas de dérivé cristallisé avec le chlorodinitro-2-4 benzène. En milieu acétique il fournit une coloration rouge éosine avec l'aniline.

§ II. — Préparation de l'éther méthylique de l'*o*-furfurylphénol.

L'*o*-bromoanisole nécessaire à la réaction a été préparé par diazotation de l'*o*-anisidine technique.

On attaque 15 g. de magnésium par 118 g. de bromure d'*o*-anisyle (excès de 40 o/o). La réaction amorcée par un cristal d'iode, se poursuit très régulièrement et tout le métal disparaît en laissant une huile épaisse.

44 g. de furfural pur, dilué dans l'éther, sont alors ajoutés peu à peu. La réaction doit être effectuée à la température du laboratoire, avec une agitation énergique pour détruire le magma qui se forme à chaque goutte. On obtient

(1) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 2 (1935), 2228.

finalemeut une couche éthérée jaune paille surmontant un dépôt solide d'aspect hétérogène. On divise celui-ci à l'aide d'un agitateur, puis on chauffe pendant 1 heure au bain-marie. Après quoi, on abandonne durant une nuit, puis on décompose comme à l'ordinaire.

La réduction du furyl-*o*-anisylcarbinol a été effectuée comme précédemment en versant une solution alcoolique de celui-ci sur 70 g. de sodium.

La couche éthérée obtenue après entraînement à la vapeur d'eau est séchée sur SO_4Na_2 et distillée.

Sous 23 mm., on a recueilli : 8 g. d'anisole et de 150° à 155° : 64 g. d'éther méthylique et un résidu de 6 à 7 g.

Le rendement est excellent, compté à partir du furfural, il s'élève à 75 o/o.

L'éther méthylique obtenu possède sensiblement les constantes du produit préparé par la réaction de Claisen.

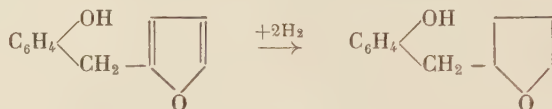
C. — HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES FURFURYLPHÉNOLS ET DE LEURS ÉTHERS MÉTHyliQUES

Le nickel de Raney ⁽¹⁾ est le catalyseur de choix pour l'hydrogénation du noyau furannique : il permet d'obtenir le dérivé tétrahydrofurannique avec un bon rendement, sans hydrogénéolyse de celui-ci. Par ailleurs, l'hydrogénation du noyau furannique étant beaucoup plus aisée que celle du noyau benzénique on peut éviter facilement la formation de dérivés cyclohexaniques. C'est ainsi que R. Paul ⁽²⁾ par action de l'hydrogène à 100°, sous 83 kg., sur le furfurylbenzène a obtenu le tétrahydrofurfurylbenzène. On pou-

⁽¹⁾ Pour la préparation et l'application de ce catalyseur aux hydrogénations, se rapporter à l'exposé de R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 7 (1940), 296.

⁽²⁾ R. PAUL, *C. R. Ac. Sc.*, 202 (1936), 1444.

vait donc espérer hydrogéner de même les furfurylphénols (ou leurs dérivés) en tétrahydrofurfurylphénols :



Le résultat a été facilement atteint. L'hydrogénation est rapide et sa vitesse devient pratiquement nulle pour la satu-

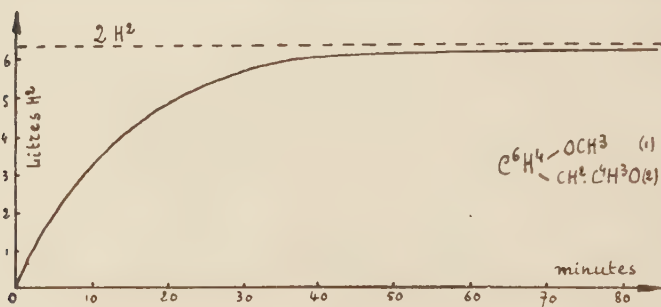


Fig. 1.

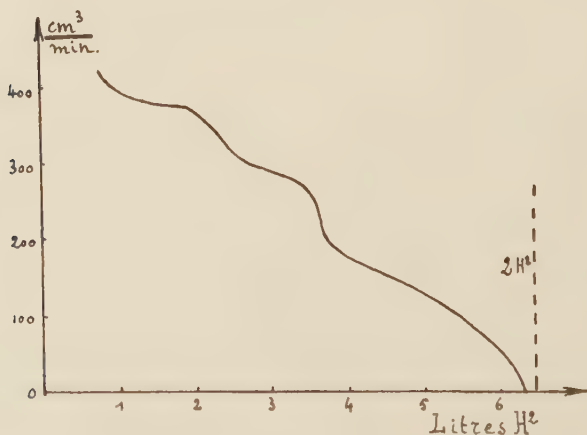


Fig. 1 bis.

ration du noyau furannique. Toutefois les résultats sont moins complexes et le rendement meilleur si on bloque la fonction phénolique.

Nous donnons ci-contre, pour l'éther méthylique de l'*o*-furfurylphénol :

1° Le diagramme représentant le volume d'hydrogène fixé en fonction du temps.

2° Le diagramme représentant la vitesse d'absorption en fonction du volume fixé.

Il est intéressant de les rapprocher de ceux que nous traçons dans la troisième partie et relatifs à l'hydrogénation catalytique de benzofurannes.

o-tétrahydrofurfurylphénol
(ou *hydroxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène*)



Sous 60 kg. et à 110°, 18 g. 3 d'*o*-furfurylphénol ont été hydrogénés en présence de 3 à 4 g. de nickel de Raney. L'absorption est de 4500 cm³ au bout de 31 minutes (volume théorique 4711 cm³). Le liquide séparé du catalyseur par filtration sur entonnoir en verre fritté est distillé. A côté d'autres produits non étudiés et partiellement solubles dans l'hydroxyde de sodium, on a isolé le composé tétrahydrofurannique.

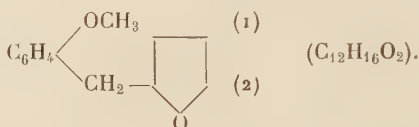
L'*o*-tétrahydrofurfurylphénol est un liquide très visqueux dont l'odeur rappelle celle du thymol. Il bout à 142°-144° sous 10 mm. et à 154°-156° sous 15 mm.

D_{45}^{16} , 1,107; N_D^{16} , 1,5402; R. M. tr. : 50,44; calc. 50,36.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 7,54; C, 74,52. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: H, 7,86; C, 74,15.

La phényluréthane et l'oxyacétique ne cristallisent pas; l'éther dinitro-2-4 phénylique reste également huileux.

Ether méthylique de l'o-tétrahydrofurfurylphénol
(ou méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène)



Il a été préparé par hydrogénation du dérivé furannique en présence de nickel de Raney.

92 g. de méthoxy-1 furfuryl-2 benzène, auxquels on a ajouté 10 g. de catalyseur, ont fixé à 110° sous 30 kg ; 93 o/o de la quantité théorique d'hydrogène soit 20,4 litres en 46 minutes. Par distillation, on a recueilli après 3 g. de têtes, 84 g. de produit saturé passant à 140°-145° sous 11 mm. Il reste 7 g. de queues. Le rendement est voisin de 90 o/o.

Le méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène est un liquide incolore. Il bout à 143°-144° sous 11 mm.

$D_{15}^{12,5}$, 1,073; $N_D^{12,5}$, 1,5326; R. M. tr. : 55,52; calc. : 55,11.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 8,45; C, 74,85. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$: H, 8,33; C, 75,00.

Ether méthylique du p-tétrahydrofurfurylphénol
(ou méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-4 benzène)



A 100°, sous 66 kg., 19 g. de composé furannique ont fixé le volume théorique d'hydrogène (4,48 litres) en 21 minutes. Par rectification, on a isolé avec un rendement de 80 o/o le dérivé saturé.

C'est un liquide incolore, d'odeur anisée. Il bout à 153° sous 10 mm.

D_{16}^{12} , 1,0663; N_D^{12} , 1,5305; R. M. tr. : 55,65; calc. : 55,11.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 8,65; C, 75,13. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$: H, 8,33; C, 75,00.

Parmi les éthers furfuryliques de phénols que nous avons préparés, seul l'oxyde de furfuryle et de phényle a été hydrogéné en présence de nickel de Raney, mais il est probable que les autres conduiraient à des résultats aussi nets.

Nous avons ainsi obtenu l'oxyde de tétrahydrofurfuryle et de phényle avec un rendement de près de 90 o/o sans hydrogénolyse de la fonction éther, oxyde contrairement à ce que nous avons observé avec l'alcool et le sodium. Il est intéressant de comparer ce résultat à celui de Johnson ⁽¹⁾ qui a constaté qu'en présence de nickel de Raney, à 100°-150° sous 150 kg., l'oxyde de benzyle et de phényle est scindé d'une façon quantitative en phénol et en toluène :

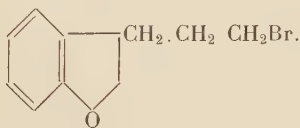


On voit par là combien ce catalyseur convient à la préparation des composés tétrahydrofuranniques.

Notre idée première était de soumettre le tétrahydrofurfuroxybenzène à l'action ménagée et à froid de l'acide bromhydrique en vue d'obtenir par ouverture de l'hétérocycle, le phénoxy-1 bromo-5 pentanol-2 :



dont la cyclisation pouvait fournir le (bromo-3 propyl)-3 coumaranne :



Le phénoxyéthanol donne en effet dans ces conditions le coumaranne ⁽²⁾.

Nous nous proposons d'ailleurs de reprendre cette étude que le développement de la série du propyl-2 coumaranne ne nous a pas permis d'aborder.

⁽¹⁾ JOHNSON et AMBELANG, *Amer. Chem. Soc.*, **61** (1939), 74.

⁽²⁾ RINDFUSZ, *Amer. Chem. Soc.*, **41** (1919), 669.

Oxyde de tétrahydrofurfuryle et de phényle

100 g. de phénate de furfuryle ont été hydrogénés en présence de 10 g. de catalyseur à 110° sous 68 kg. La fixation de la quantité théorique d'hydrogène (25,7 litres) s'est faite en 23 minutes.

Par distillation on a isolé 90 g. de phénate de tétrahydrofurfuryle soit un rendement de 88 o/o.

Cet éther est un liquide incolore, d'odeur assez fine d'oranges amères. Il bout à 144°-145° sous 17 mm. et à 132°-134° sous 10 mm.

D_{15}^{15} , 1,077; N_D^{15} , 1,5256; R. M. tr. : 50,69; calc. : 50,48.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 7,96; C, 73,85. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: H, 7,86; C, 74,15.

Nous avons essayé d'obtenir le même composé à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique. Dans ce but nous avons préparé le *p*-toluène sulfonate de tétrahydrofurfuryle par action sur l'alcool, en milieu alcalin, du *p*-toluène sulfochlorure. Le rendement en produit brut est environ de 30 à 35 o/o.

Par ébullition avec une solution aqueuse de phénate de sodium, on isole, après les traitements habituels et avec un faible rendement, l'éther attendu. Les constantes observées sont les précédentes.

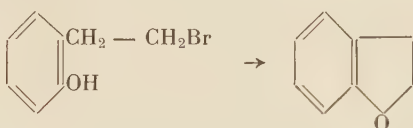
Enfin ce composé se forme encore quand on fait réagir le bromure de tétrahydrofurfuryle sur le phénate de sodium en milieu toluénique. Le rendement est d'ailleurs médiocre et le bromure se retrouve inaltéré en grande partie. On n'observe ici aucune trace d'*o*-tétrahydrofurfurylphénol ce qui montre que la réaction de Claisen est propre aux radicaux liés à un halogène mobile, ce n'est pas le cas du bromure de tétrahydrofurfuryle (1).

(1) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 2 (1935), 747.

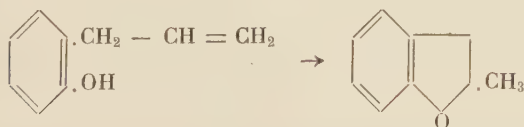
TROISIÈME PARTIE

SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DU PROPYL- α COUMARANNE

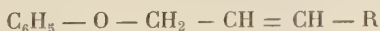
Le coumaranne (ou dihydrobenzofuranne) a été préparé par Stoermer ⁽¹⁾ en faisant réagir une solution d'hydroxyde de sodium sur l'éther bromhydrique de l'alcool (*o*-hydroxyphényl)-éthylrique :



La réaction peut se prêter également à la synthèse des homologues α substitués. Il suffit pour cela que l'*o*-phénol- β halogéné soit accessible dans de bonnes conditions. C'est le cas, notamment, des phénols *o*-allylés, aisément obtenus par réarrangement thermique des éthers allyliques correspondants. Ces phénols, traités par l'acide bromhydrique ou par le chlorhydrate de pyridine ont permis à Claisen ⁽²⁾ d'avoir des méthyl- α coumarannes :



Cependant si l'on part d'un homologue de l'éther allylique :



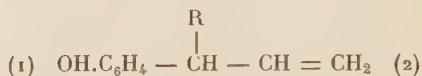
⁽¹⁾ STOERMER, *Berichte* (1901), 1810.

⁽²⁾ CLAISEN et EISLEB, *Ann. der Chem.*, 401 (1913), 21.

le réarrangement ne fournit pas :

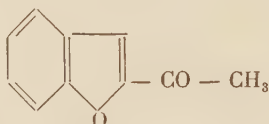


mais :

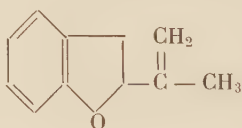


et la cyclisation aboutit encore ici à un coumaranne- α méthylé (¹). L'introduction, en α , des radicaux alcoyles, autres que CH_3 , présente de ce fait des difficultés.

Les dérivés éthyliques ont été obtenus par réduction de l'acétyl-2 benzofuranne (ou acétyl- α coumarone) :

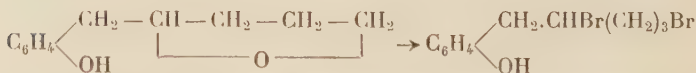


Et c'est enfin par condensation de l'acétyl- α coumaranne avec l'iodure de méthylmagnésium que Stoermer (²) a effectué la synthèse du pseudo-allyl- α coumaranne :



seul représentant de la série propylique que nous avons trouvé dans la littérature.

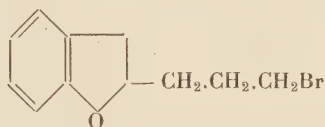
Or, il nous a semblé que cette série *n*-propylique pouvait être atteinte assez facilement à partir de l'*o*-tétrahydrofurfurylphénol. L'ouverture de l'hétérocycle au moyen de l'acide bromhydrique pouvait en effet nous fournir l'*o*-(dibromo-2-5 amyl)-phénol :



(¹) GLAISEN et TIETZE, *Berichte*, 58 (1925), 275.

(²) STOERMER, CHYDENTHUS et SCHINN, *Berichte*, 57 (1924), 72.

et la cyclisation de celui-ci : le bromopropyl- α coumaranne :

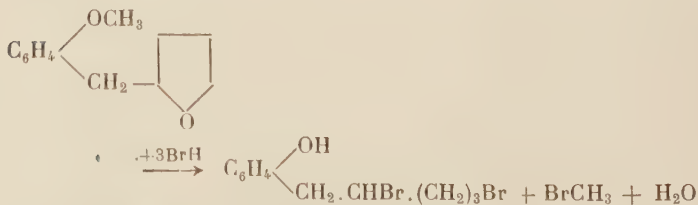


La préparation de ce bromure et l'étude de ses dérivés feront l'objet du premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons diverses synthèses effectuées à partir de l'*o*-allylphénol et qui, par l'intermédiaire du bromométhyl- α coumaranne, nous ont permis de compléter la série précédente. Enfin, dans le dernier chapitre, nous établirons que les produits de cyclisation obtenus par les deux méthodes ci-dessus, possèdent bien la structure présumée en préparant l'un d'eux au départ de l'acide benzofuroïque (ou acide coumarilique).

SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DU PROPYL- α COUMARANNE
A PARTIR DE L'ÉTHÉR MÉTHYLIQUE
DE L'O-TÉTRAHYDROFURFURYLPHÉNOL

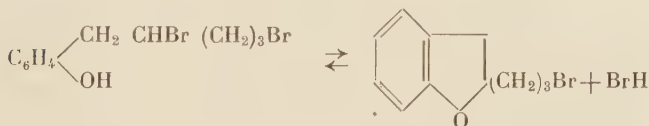
Les composés tétrahydrofuranniques en effet sous l'action de cet hydracide et selon les conditions expérimentales peuvent donner par rupture du pont oxydique, soit des bromhydrines, soit des dibromures 1-4 (¹). Ces derniers, en particulier, ont été préparés dans de bonnes conditions par R. Paul (²) en faisant réagir BrH sur les époxydes 1-4 vers 120°-130°. Or, à cette température, la fonction phénolique est libérée et l'action prolongée et à chaud du gaz bromhydrique sur le méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène peut s'écrire :



(²) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 5 (1938), 1058.

Nous n'avons pas cherché à isoler ce phénol dibromé. Comme dans les composés possédant un hydroxyle et un halogène en γ , il est probable que par distillation il perdrait déjà du BrH par suite d'un commencement de cyclisation. Mais il était possible aussi que l'élimination de l'hydracide engendre une chaîne styrolénique comme l'a observé Paul ⁽²⁾ dans le cas du dibromo 1-4 amyl-benzène.

On remarque en effet, en prolongeant l'action de l'acide bromhydrique, que l'absorption passe par un maximum. Même en admettant que la première réaction se produise seule, il ne semble pas que l'on puisse ainsi obtenir le dérivé coumarannique dans de bonnes conditions car l'hydracide libéré pouvant réagir sur celui-ci, on arriverait à un état d'équilibre :



Par contre il faut chercher à réduire la seconde réaction qui conduirait à un vinylphénol, corps de polymérisation facile. Nous avons pensé qu'il fallait éviter toute élévation de température. Néanmoins la rectification des produits provenant des essais de cyclisation nous a toujours laissé une masse appréciable de substances gommeuses.

Mode opératoire. — Dans un ballon muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant vertical et contenant 77 g. de méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène, on fait arriver un courant de gaz bromhydrique pur. Le mélange s'échauffe fortement et devient visqueux. On maintient ensuite la température à 110° pendant 6 à 7 heures tout en faisant passer le gaz.

Il se dégage du bromure de méthyle caractérisé par l'hydrate qu'il donne avec l'eau glacée, tandis qu'il se sépare de l'eau dans le ballon de réaction. L'augmentation de poids

est alors de 55 g. contre 57 (théorie). On achève à 115°-120° pendant une heure; l'absorption a diminué.

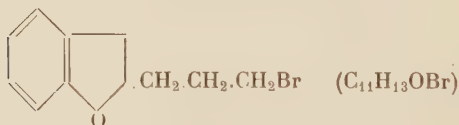
On lave le liquide rougeâtre obtenu à l'eau, puis avec une solution de carbonate acide de sodium pour détruire l'acidité. On ajoute alors en léger excès une solution d'hydroxyde de potassium à 30 o/o. Le liquide d'abord laiteux se sépare aussitôt en deux couches avec un léger échauffement. On abandonne à la température du laboratoire pendant une heure, puis on achève la réaction par un chauffage de 30 minutes au bain-marie.

L'émulsion épaisse qui se sépare est décantée, diluée par de l'éther et séchée sur du chlorure de calcium. On chasse l'éther et distille. On a recueilli sous 16 mm. :

de 167° à 175°, 50 g. et de 175° à 180°, 4 g.

En fin de distillation on note un départ de BrH, tandis que dans le ballon il reste une masse visqueuse importante. Le rendement moyen de plusieurs opérations s'établit à 50 o/o et n'a jamais dépassé 60 o/o (1).

(Bromo-3 propyl)-2 coumaranne



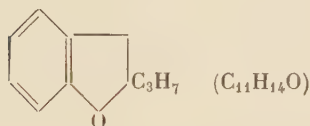
La fraction 167°-175° précédente passe au deuxième tour en presque totalité à 142°-146° sous 4 mm. et constitue le bromopropyl- α coumaranne.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 140°-141° sous 3 mm.

$D_{16}^{10,5}$, 1,3778; $N_D^{10,5}$, 1,5632; R. M. tr. : 56,82; calc. : 56,61

Analyse. — Trouvé o/o : Br, 33,40; Calculé : Br, 33,19.

(1) H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, Sect. Rennes-Angers, juin 1939.

Propyl-2 coumaranne

Le bromopropylcoumaranne, comme les éthers halogénés du type $R - O(CH_2)_nX$ où $n \geq 3$ ⁽¹⁾ et le Cl. propyltétrahydrofuranne ⁽²⁾, donne facilement un dérivé organo-magnésien.

On a préparé celui-ci à la façon habituelle à partir de 4 g. de magnésium et 24 g. de bromure dissout dans l'éther anhydre, en amorçant par un cristal d'iode. On achève la réaction en chauffant au bain-marie, pendant deux à trois heures.

On décompose le contenu du ballon par de l'eau glacée rendue légèrement acide, de manière à avoir une bouillie épaisse. Les solutions éthérées sont réunies et séchées sur SO_4Na_2 . Après avoir chassé l'éther, on distille. On a recueilli sous 11 mm. : de 110° à 114°, 12 g. 5 de propylcoumaranne ; et de 165° à 170°, 2 g. 5 de bromure initial. Le rendement est voisin de 86 o/o.

La fraction 110°-114° séchée sur sodium et rectifiée fournit le propyl-2 coumaranne pur. C'est un liquide incolore, d'odeur douce et tenace. Il bout à 107° sous 10 mm.

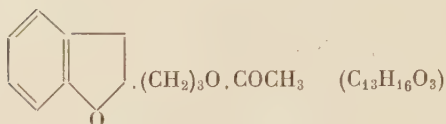
Les constantes déterminées à 14° sont les suivantes :

D_{16}^{14} , 0,998 ; N_D^{14} , 1,5202 ; R. M. tr : 49,34 ; calc. : 48,85.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 8,94 ; C, 81,69 ; Calculé pour $C_{11}H_{14}O$: H, 8,64 ; C, 81,48

⁽¹⁾ HAMONET. *C. R. Ac. Sc.*, 138 (1904), 976.

⁽²⁾ GILMAN et HEWLETT. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 51 (1932), 93.

Acétate de propyl-2 coumaranne

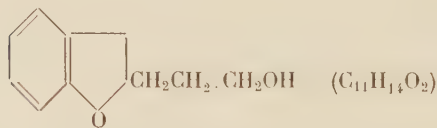
Ce composé a été obtenu par action du bromopropylcoumaranne sur l'acétate d'argent.

Un mélange de 24 g. de bromure, 18 g. d'acétate d'argent et 10 cm³ d'acide acétique est chauffé au bain de paraffine pendant 7 heures. Après refroidissement on dilue la bouillie obtenue à l'éther et filtre sur entonnoir en verre fritté. Le bromure d'argent est lavé avec un peu d'éther et les solutions éthérées réunies sont séchées sur SO₄Na₂. Après deux distillations, on a isolé 17 g. 5 d'acétate. Le rendement est de 80 o/o environ.

L'acétate de propyl-2 coumaranne est un liquide incolore, visqueux, sans odeur. Il bout à 140°-141° sous 3 mm.

D₁₆¹⁰, 1,125; N_D¹⁰, 1,5303; R. M. tr. 60,42; calc. 59,74.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 7,17; C, 70,41. Calculé pour C₁₃H₁₆O₃ : H, 7,27; C, 70,90.

(Propylol-3)-2 coumaranne

L'alcool a été préparé par saponification barytique de l'acétine. On chauffe à 100°-110°, en agitant de temps en temps, un mélange de 11 g. 5 d'acétine et 20 g. d'hydrate de baryum (HO)₂Ba.8H₂O dans l'alcool éthylique.

Au bout de 5 heures, on refroidit et dilue la masse par un peu d'eau. L'alcool est alors chassé et l'excès de baryte préci-

pité par un courant de gaz carbonique. Le liquide est séparé du mélange des sels de baryum par filtration. Le filtrat est extrait à l'éther et la couche étherée séchée sur SO_4Na_2 est distillée. Après plusieurs rectifications, on a recueilli une fraction bouillant à $136^\circ\text{--}138^\circ$ sous 3 mm. dont les constantes sont les suivantes :

D_{16}^{15} , 1,128; N_{16}^{15} , 1,5522₈; R. M. tr. : 50,44; calc. : 50,37.

Cependant l'analyse montre que le produit n'est pas pur et renferme encore un peu d'acétine.

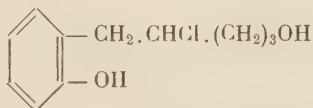
Analyse. — Trouvé o/o : H, 7,91; C, 73,30. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: H, 7,86; C, 74,15.

Faute de produit suffisant, nous avons dû renoncer à obtenir l'alcool pur, par contre, nous avons obtenu facilement sa phényluréthane.

Phényluréthane ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$). — Préparée à 100° avec l'alcool et la quantité théorique d'isocyanate de phényle; par cristallisation lente dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, elle constitue de beaux prismes hexagonaux, fusibles à 137° (Maquenne proj.).

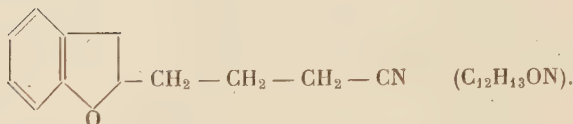
Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 4,62; calculé o/o : N, 4,71.

La préparation directe de cet alcool serait peut-être plus avantageuse en appliquant à l'acétate de l'*o*-tétrahydrofurfurylphénol la technique récemment mise au point par R. Paul ⁽¹⁾ pour l'obtention des triols-1-4-5 : ouverture de l'hétérocycle par le chlorure d'acétyle suivie d'une alcoololyse dans le méthanol. On obtiendrait ainsi un *o*-phénol- β halogéné :



dont la cyclisation conduirait au (propylol-3)-2 coumaranne.

(1) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [5], 8 (1941), 911.

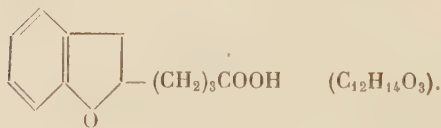
(Cyano-3 propyl)-2 coumaranne

Ce nitrile résulte de l'action du bromopropylcoumaranne sur le cyanure de sodium.

On dissout 5 g. de CNNa , bien pulvérisé, dans un peu d'eau au bain-marie puis on ajoute 18 g. de bromure dissous dans l'alcool. Le mélange est chauffé à reflux pendant 7 heures. Après avoir chassé l'alcool, on dilue par de l'acétate d'éthyle et filtre. L'huile qui reste après départ du solvant est distillée. On recueille sous 3 mm. 13 g. de nitrile passant entre 159° - 164° , soit un rendement de 90 o/o. Le coumaranyl-butyronitrile est un liquide incolore, gras, d'odeur amylique. Il bout à 164° - 165° sous 3 mm.

D_{16}^{10} , 1,091 ; N_D^{10} , 1,5376 ; R. M. tr. : 53,56 ; calc. : 53,22.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 7,31 ; C, 76,63 ; N, 7,41. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$: H, 6,95 ; C, 77,00 ; N, 7,48.

*(Carboxy-3 propyl)-2 coumaranne
(ou acide α -coumaranyl-butyrique)*

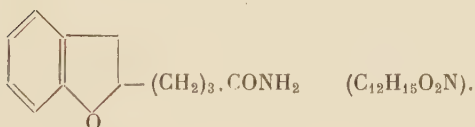
Un mélange de 9 g. 5 de nitrile, 6 g. d'hydroxyde de potassium, 15 cm³ d'eau est chauffé à reflux avec un peu d'alcool jusqu'à obtention d'une solution claire, ce qui demande 10 heures environ. On chasse l'alcool et après refroidissement, on acidifie par ClH concentré et extrait de l'éther. La couche éthérée est agitée avec une solution de carbonate

acide de sodium. De la solution aqueuse on libère l'acide qui ne tarde pas à cristalliser. Le rendement est presque quantitatif.

L'acide peut être recristallisé dans l'eau bouillante ou dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. Il se présente sous forme de petites lamelles brillantes qui fondent à 64° au tube capillaire.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,94 ; C, 69,58. Calculé pour $C_{12}H_{14}O_3$: H, 6,80 ; C, 69,90.

(Carboxamide-3 propyl)-2 coumaranne
(ou α -coumaranyl-butyramide)



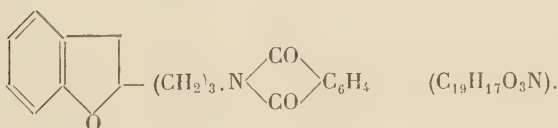
A l'acide précédent on ajoute un poids égal de chlorure de thionyle. La réaction est faible à froid. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement gazeux, puis on chasse l'excès de chlorure de thionyle dans le vide.

Au liquide rougeâtre obtenu, on ajoute peu à peu, en refroidissant un excès d'une solution concentrée d'ammoniaque. On obtient un précipité blanc crème qui est lavé à l'eau et purifié par ébullition dans l'alcool avec du noir actif.

Par cristallisation dans l'alcool dilué, on obtient une poudre blanche, formée de petits cristaux fusibles à 123°-124°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 6,63 ; calculé o/o : N, 6,82.

(Phtalimido-3 propyl)-2 coumaranne



Ce composé a été préparé suivant la réaction de Gabriel ⁽¹⁾. On chauffe dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant à air, 7 g. 2 de phtalimide potassée avec un poids égal de bromo-propyl-coumaranne, à 160° pendant 3 heures.

Le résidu obtenu est traité deux à trois fois par de l'eau bouillante pour éliminer le bromure de potassium et la phtalimide potassée en excès. Il reste une huile épaisse qui par addition d'éther abandonne des cristaux. Ceux-ci sont purifiés au noir actif et recristallisés dans l'alcool. La phtalimide se présente sous l'aspect de petits cristaux brillants et durs. Ils fondent à 100° (Maquenne proj.).

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 4,62 ; calculé o/o : N, 4,56.

En préparant la précédente phtalimide, nous pensions obtenir par son hydrolyse au moyen d'acide chlorhydrique l' α -coumaranyl-propylamine. Pour cela, on a chauffé en tube scellé, à 200°, pendant 2-3 heures un mélange de 3 g. de phtalimide et 6 cm³ de ClH concentré. On n'a obtenu qu'une masse noire, soluble en partie dans l'eau. La solution aqueuse saturée d'hydroxyde de potassium solide, dégage une odeur d'amine, mais rien ne se sépare. Un extrait éthéré de celle-ci, bien desséché et traité par un courant de ClH sec, n'a pas fourni de chlorhydrate. Il faudrait peut-être éviter l'emploi de ClH susceptible de provoquer l'ouverture du noyau hétérocyclique et la méthode de Delépine ⁽²⁾, à l'hexaméthylène-tétramine pourrait convenir sans doute. Les essais dans ce sens n'ont pas été effectués, car nous étions arrivé, entre temps, au but visé par une autre méthode qui sera exposée dans le chapitre suivant.

Tandis que l'halogène du bromo-propylcoumaranne se laisse facilement remplacer par des radicaux divers comme nous venons de le montrer, nous n'avons pas réussi par

⁽¹⁾ GABRIEL, *Berichte*, 20 (1887), 2244 ; 24 (1891), 3104.

⁽²⁾ DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.* [], 17 (1897), 293.

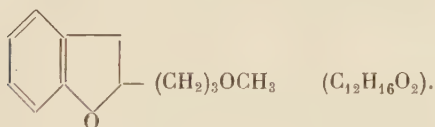
contre à enlever à ce composé une molécule de BrH et à obtenir l'allyl- α coumaranne.

Par action de la potasse solide et à chaud, on n'a obtenu que des traces de produit éthylénique bouillant vers 117° sous 11 mm. Le dérivé attendu, isomère de la propylcoumarone et du pseudoallylcoumaranne doit bouillir comme ces derniers vers 107° sous 12 mm.

Le bromopropylcoumaranne chauffé avec l'amidure de sodium dans le toluène anhydre donne lieu à un dégagement régulier d'ammoniac. Cependant à la distillation on ne trouve ni éthylénique, ni bromure, mais des produits à point d'ébullition élevé ne passant pas encore à 240° sous 14 mm.

Enfin, dans les deux essais suivants, il y a eu remplacement de l'atome de brome par un radical alcoxy.

(Méthoxy-3 propyl)-2 coumaranne



Ce corps provient de l'action du méthylate de sodium sur le bromure de propyl-coumaranne.

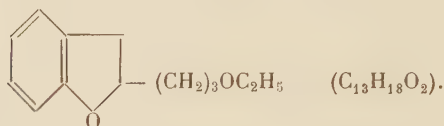
On prépare l'alcoolate en traitant 2 g. 5 de sodium par 25 cm³ de méthanol. Après refroidissement, on y ajoute 21 g. de bromure. Il n'y a pas d'action à froid. On chauffe à reflux au bain-marie pendant 3 heures, il y a séparation abondante de bromure de sodium. On chasse alors l'alcool et dissout le sel de sodium par de l'eau. La couche supérieure rassemblée à l'éther est séchée sur SO_4Na_2 et distillée. On recueille sous 10 mm., à 140° - 142° : 13 g. 5 d'éther méthylique. Le rendement est de 80 o/o.

Le *(méthoxy-3 propyl)-2 coumaranne* est un liquide incolore, assez mobile. Il bout à 145° - 146° sous 11 mm.

$D_{16}^{12,5}$, 1,046₇; $N_D^{12,5}$, 1,520₇; R. M. tr. : 55,82; calc. : 55,11.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 8,34; C, 75,28. Calculé pour $C_{12}H_{16}O_2$: H, 8,33; C, 75,00.

(Ethoxy-3 propyl)-2 coumaranne



L'éther éthylique du propylol-coumaranne est encore obtenu, à l'exclusion de l'allyl- α -coumaranne attendu, en faisant réagir la potasse alcoolique sur le bromopropylcoumaranne.

La réaction est immédiate à chaud, on l'achève par chauffage d'une heure au bain-marie. On termine comme précédemment. A partir de 53 g. de bromure, nous avons obtenu 44 g. d'un liquide clair, bouillant de 168° à 173° sous 22 mm.

L'(éthoxy-3 propyl)-2 coumaranne est un liquide mobile, d'odeur agréable. Il bout à 141° sous 8 mm., et à 152° sous 11 mm.

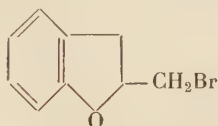
D_{16}^9 , 1,029₈; N_D^9 , 1,519₈; R. M. tr. : 60,71; calc. : 59,73.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 8,77; C, 75,50. Calculé pour $C_{13}H_{18}O_2$: H, 8,73; C, 75,72.

CHAPITRE II

SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DU PROPYL- α COUMARANNE A PARTIR DE L'O-ALLYLPHÉNOL

Le bromométhyl- α coumaranne



a été préparé par Adams et Rindfus⁽¹⁾, avec un rendement de 63 o/o, en faisant réagir une molécule d'alcoolate de sodium sur l'ester acétique de l'o-allylphénol dibromé (ou dibromo-2-3 propylphénol). Les auteurs admettent qu'il y a d'abord saponification de l'ester avec formation de phénate, puis cyclisation de ce dernier. Nous n'avons jamais obtenu de rendement aussi élevé et nous avons toujours observé par contre une élimination de BrH, avec formation de méthyl- α coumarone.

Aussi nous nous sommes décidé à reprendre la préparation de ce bromure, en séparant les deux phases de la réaction.

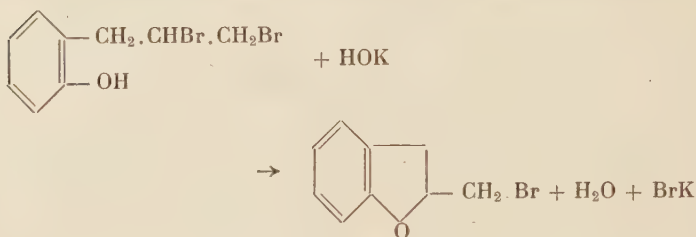
Par alcoolyse dans du méthanol, renfermant 1 o/o de gaz chlorhydrique ⁽²⁾ on libère d'abord la fonction phénol :



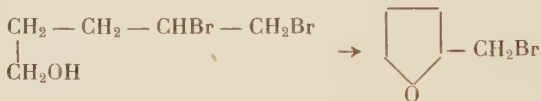
(¹) ADAMS et RINDFUSZ, *Amer. Chem. Soc.*, **41** (1919), 648.

(²) L. HENRY, *Cent.*, **1** (1907), 1314.

Puis, sans isoler le phénol dibromé, on procède à la cyclisation par une solution d'hydroxyde de potassium à 30 o/o :



Ce bromure nous a permis de compléter la série du propyl- α coumaranne et d'obtenir l' α -coumaranyl-propylphthalimide déjà décrite; ce dernier résultat montre bien que la cyclisation du dibromophénol se fait en 1-4 et non en 1-5 et que l'on obtient le bromométhyl- α coumaranne, à l'exclusion de son isomère le bromo- β chromane. L'*o*-(dibromo-2-3 propyl) phénol se comporte ainsi comme le dibromo-4-5 pentanol-1 qui fournit le bromométhyl- α tétrahydrofuranne et non le bromotétrahydropyranne ⁽¹⁾ :



MATIÈRES PREMIÈRES

O-allylphénol. — Le phénate d'allyle préparé par la méthode de Claisen ⁽²⁾ est chauffé à feu nu. La température d'ébullition s'élève de 192° à 218° en 5-6 heures. 360 g. d'oxyde d'allyle et de phényle nous ont donné 332 g. d'*o*-allylphénol bouillant à 105° sous 15 mm. Le rendement est de 92 o/o.

Acétate de l'o-allylphénol. — Il est obtenu selon les indications d'Adams et Rindfusz ⁽³⁾ L'allylphénol est chauffé à

⁽¹⁾ R. PAUL, *Ann. de Chimie* [10], **48** (1932), 376.

⁽²⁾ CLAISEN et EISLER, *Ann. der Chem.*, **401** (1913), 21.

⁽³⁾ ADAMS et RINDFUSZ, *Loc. cit.*

reflux avec 450 g. d'anhydride acétique pendant 4-5 heures. Par distillation, on recueille 415 g. d'ester, passant à 124° sous 20 mm. Le rendement est celui indiqué par les auteurs (90-91 o/o).

Bromuration. — L'ester est bromé à 0°, dans le sulfure de carbone par 376 g. de brome. Il y a départ de BrH à la fin de l'opération. Le solvant étant chassé, il reste une huile épaisse.

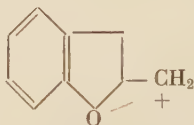
Alcoololyse. — On ajoute à l'huile ainsi obtenue 300 cm³ de méthanol renfermant 1 o/o de gaz chlorhydrique qui provoque la cristallisation du bromure en fines aiguilles. On adapte un réfrigérant vertical surmonté lui-même d'une bonne colonne Vigreux. On chauffe ensuite à reflux en coupant de temps en temps l'eau du réfrigérant de manière à distiller l'acétate de méthyle formé. Au bout de 4 heures, la réaction est terminée et on a recueilli la quantité théorique d'acétate, soit 174 g. On chasse ensuite l'alcool dans le vide. Il reste une huile rougeâtre à odeur phénolique qui perd déjà de l'acide bromhydrique et qui cristallise par refroidissement.

Cyclisation. — Sans attendre ce phénomène, on lui ajoute un léger excès d'une solution d'hydroxyde de potassium à 30 o/o. L'émulsion laiteuse qui se forme se sépare aussitôt en deux couches avec échauffement. On achève la réaction, en chauffant au bain-marie pendant 30 minutes.

On décante la couche inférieure qu'on étend d'éther et sèche sur du chlorure de calcium. L'éther est chassé et l'huile brune résiduelle distillée. Sous 16 mm., on recueille après quelques grammes de têtes, 386 g. de bromure passant entre 137°-142°. Le rendement après bromuration, alcoololyse, cyclisation, s'élève à 75 o/o. Ce bromure décrit par Adams est un liquide clair qui fonce un peu avec le temps. Il bout à 144°-145° sous 20 mm., et à 134° sous 13 mm.

L'application du bromométhylcoumaranne à la synthèse paraît cependant présenter des difficultés. On sait en effet que les éthers β halogénés possèdent un halogène peu

mobile. Ainsi l'acétate de potassium ne réagit pas encore à 150° sur le bromure de tétrahydrofurfuryle ⁽¹⁾ et le cyanure de potassium soit en solution alcoolique, soit sec est sans action sur lui ⁽²⁾. Cette faible réactivité de l'atome de brome, due à l'influence β du pont oxydique, se traduit par l'ionisation difficile



qui est contrariée par celle que tend à induire, dans ce groupement CH_2 , la polarité négative de l'atome d'oxygène. En fait, quelques essais d'obtention du coumaranylacétonitrile par action du cyanure de sodium sur le bromométhylcoumaranne ont échoué.

Nous n'avons pas réussi non plus à préparer le coumaranylpropionitrile en faisant réagir sur le bromure le cyanacétate d'éthyle sodé.

Par condensation enfin avec le dérivé sodé du malonate d'éthyle nous pensions obtenir l'acide coumaranylpropionique, puis par réduction d'un de ses esters au moyen de l'alcool et du sodium, arriver au propyl-ol-coumaranne déjà décrit. Après quelques essais nous nous sommes décidé à suivre cette voie, bien que les rendements généralement obtenus ne soient pas bien élevés.

Cependant Palomaa ⁽³⁾ a réussi par cette méthode à préparer quelques acides alcoxybutyriques d'une façon assez satisfaisante. L. Blanchard ⁽⁴⁾ signale des réactions du même genre.

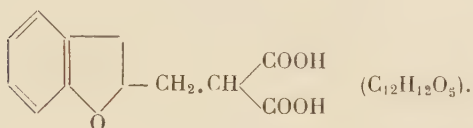
⁽¹⁾ R. PAUL, *Ann. de Chim.* [10], **18** (1932), 378.

⁽²⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* [3], **2** (1935), 747.

⁽³⁾ PALOMAA et KENETTI, *Berichte*, **64** (1931), 797.

⁽⁴⁾ L. BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), 289.

(Propyldioïque méthyl-1)-2 coumaranne
(ou acide α -méthylcoumaranylmalonique)



On prépare le malonate d'éthyle sodé à partir de 20 g. de sodium, 400 cm³ d'alcool absolu et 153 g. de malonate d'éthyle pur. On ajoute alors 184 g. de bromure de méthylcoumaranne en une seule fois : il n'y a aucune action à froid. Le mélange étant chauffé à reflux, le bromure de sodium se sépare lentement. Quand celui-ci ne paraît plus augmenter, on arrête le chauffage (durée : 9 heures environ).

On chasse ensuite l'alcool, puis on ajoute un excès d'eau pour dissoudre le sel de sodium. Le mélange qui est alcalin est rendu légèrement acide ; il se sépare alors en deux couches nettes. L'éther diéthylique bout vers 197°-200° sous 7 mm., sans décomposition notable, mais nous avons préféré saponifier directement le produit brut isolé.

On chauffe pour cela l'ester avec un excès d'une solution d'hydroxyde de potassium. La réaction se déclenche très vive, tandis que la couche insoluble diminue d'une façon marquée. Au bout de 4 à 5 heures, elle ne paraît plus varier. On chasse alors l'alcool, et après refroidissement, on extrait les produits insolubles au benzène. La couche alcaline est acidifiée par ClH concentré et laisse déposer un abondant précipité cristallin. Celui-ci est essoré, lavé à l'eau froide et séché. On recueille ainsi : 218 g. de diacide, soit un rendement de 56 o/o environ, compté à partir du bromure.

L'acide α -méthylcoumaranylmalonique se présente en petits cristaux brillants par cristallisation d'un mélange d'acétate d'éthyle et de benzène, ou d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole. Ces cristaux fondent à 215°.

Cet acide est soluble dans l'alcool, l'acétate d'éthyle, solu-

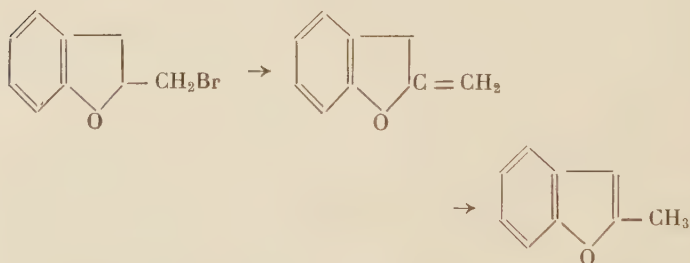
ble à chaud dans l'eau, peu soluble dans l'éther, insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole.

Dosage acidimétrique. — P. M. trouvé : 242 ; calculé : 236.

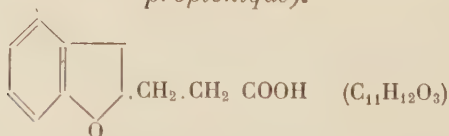
Analyse. — Trouvé o/o : H, 5,22 ; C, 60,83. Calculé pour $C_{12}H_{12}O_3$: H, 5,08 ; C, 61,01.

Traitement de l'extrait benzénique. — Par distillation de la couche benzénique, on a isolé à côté d'un peu de bromure inaltéré, une quantité importante de méthyl- α coumarone ⁽¹⁾ bouillant à 89° sous 16 mm. et à 93° sous 20 mm.

Ce composé provient ici, sans doute, de l'action de l'hydroxyde de potassium, dans la précédente saponification, sur le bromométhyl-coumaranne n'ayant pas réagi sur le malonate. En traitant ce bromure par la potasse alcoolique, nous avons bien obtenu le même produit. Il y aurait donc enlèvement de BrH, et réarrangement.



(Propyloïque-3)-2 coumaranne (ou acide α -coumaranyl-propionique).



L'acide α -méthylcoumaranyl-malonique, chauffé au bain de paraffine, commence à perdre du gaz carbonique vers

⁽¹⁾ ADAMS et RINDFUSZ. *Amer. Chem. Soc.*, **41** (1919), 648 ; Voir aussi L. CLAISEN, *Berichte*, **53** (1920), 322.

110°. On maintient à 160° pendant quelques heures jusqu'à perte théorique de poids.

Le résidu est traité au carbonate acide de sodium, puis agité avec de l'éther pour éliminer les produits neutres. La couche aqueuse acidifiée à ClH concentré, précipite une huile qui ne tarde pas à cristalliser.

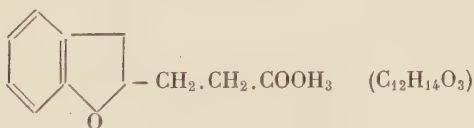
La purification est assez pénible car cet acide est soluble dans la plupart des solvants. Par ébullition dans le tétrachlorure de carbone avec un peu de noir actif on obtient un produit assez propre aux usages ultérieurs. Par cristallisation de l'eau bouillante on isole des paillettes brillantes fusibles à 56°.

Dosage acidimétrique. — P. M. trouvé : 191 ; calculé : 192.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,36 ; C, 68,54. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$: H, 6,25 ; C, 68,75.

Nous avons essayé d'obtenir ce même acide par oxydation permanganique du propyl-ol-coumaranne, en présence d'hydroxyde de potassium, selon la technique de Fournier (1). L'oxydation est rapide et se fait avec échauffement. Mais nous n'avons isolé que quelques rares aiguilles prismatiques sublimables vers 140° sans doute de l'acide salicylique impur.

*Ether méthylique du (propyloïque-3)-2 coumaranne
(ou α -coumaranyl-propionate de méthyle)*



L'acide précédent est éthérifié selon la méthode de Wahl et Cotelte (2). 42 g. d'acide coumaranyl-propionique dissout

(1) FOURNIER, *Bull. Soc. Chim.* [4], 5 (1909), 920.

(2) WAHL et COTELLE, *Bull. Soc. Chim.* [4], 35 (1924), 304.

dans 30 g. de benzène sont mélangés à une solution préalablement refroidie de 8 g. 1, d'acide sulfurique et 16 g. de méthanol. Le mélange est agité mécaniquement pendant 24 heures.

La couche benzénique, décantée et séchée sur du carbonate de potassium est ensuite distillée. Le thermomètre monte rapidement à 160° et on recueille de 162° à 168° sous 10 mm., 33 g. d'ester. Le rendement est de 73 o/o.

La couche aqueuse acidifiée libère 1 à 2 g. d'acide.

Le *coumaranyl-propionate de méthyle* est un liquide incolore un peu visqueux, d'odeur peu marquée. Il bout à 163°-164° sous 11 mm. 5.

D_{16}^{44} , 1,140; N_D^{44} , 1,5255; R. M. tr. : 55,40; calc. : 55,12.

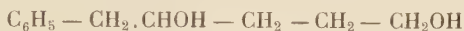
Analyse. — Trouvé o/o : H, 6,85; C, 69,70. Calculé pour $C_{12}H_{14}O_3$: H, 6,79; C, 69,90.

*Réduction de l' α -coumaranyl-propionate de méthyle
par l'alcool et le sodium. Phényl-5 pentane diol-1-4
($C_{11}H_{16}O_2$).*

La réduction de cet ester pouvait nous fournir le (propyl-ol-3)-2 coumaranne déjà décrit dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont tout différents.

Sur 14 g. de sodium, on verse rapidement une solution de 28 g. d'ester dans 300 cm³ d'alcool absolu. Après entraînement à la vapeur d'eau, il reste dans le ballon deux couches. On sépare la couche supérieure. La couche aqueuse est extraite plusieurs fois au benzène chaud. Ces extraits sont ajoutés à la couche supérieure et séchés sur SO_4Na_2 . Par distillation, on a recueilli au premier tour à 169°-172° sous 11 mm., 12 g. de liquide. Après plusieurs rectifications, on a isolé un liquide clair, très visqueux. Il bout à 173° sous 12 mm. Les résultats de son analyse et de celle de son uré-

thane, montrent que ce n'est pas le propyl-ol-coumaranne attendu, mais le phényl-5 pentane-diol-1-4 :



dont voici les constantes :

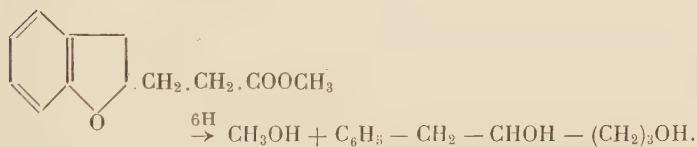
$D_{16}^{14,5}$, 1,109; $N_D^{14,5}$, 1,5453; R. M. tr. : 51,32; calc. : 52,45.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 8,52; C, 73,36. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$: H, 8,88; C, 73,33.

Diphényluréthane. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$. — Préparée en tube scellé, à 100°. Recristallisée plusieurs fois dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, elle forme de beaux cristaux rhombiques fusibles à 83° (tube capillaire). L'uréthane du propyl-ol-coumaranne fond à 137°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 6,63; calculé o/o : N, 6,69.

Le diol provient de la réduction de la fonction ester avec rupture de l'hétérocycle suivant :



Cette réaction est inattendue. Les travaux de Bouveault et Blanc ⁽¹⁾ montrent en effet que dans les esters à fonction éther oxyde, celle-ci n'est atteinte que si elle se trouve en position α et de plus que l'on n'obtient pas ainsi de diol.

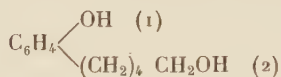
Par contre l'ouverture du noyau coumarannique dans l'autre sens a déjà été signalée. Stoermer ⁽²⁾ en réduisant par l'alcool et le sodium l' α -phénylcoumarone obtient l' α -phénylcoumaranne et l'*o*-hydroxydibenzyle :



⁽¹⁾ BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, **31** (1904), 1210.

⁽²⁾ STOERMER, *Berichte*, **36** (1903), 3979.

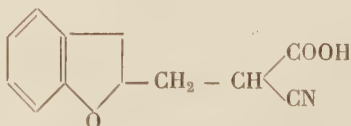
Dans le cas actuel, on pouvait donc avoir, outre le diol, son isomère phénolique, c'est-à-dire l'(*o*-hydroxyphényl)-pentanol



que nous avons recherché dans la couche alcaline. Celle-ci acidifiée libère une huile qui cristallise. Les cristaux sont dissous dans une solution de carbonate acide de sodium et agités avec de l'éther qui entraîne très peu de produits non acides.

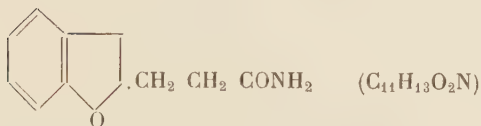
La solution alcaline acidifiée par ClH concentré précipite des cristaux. Après deux cristallisations dans l'eau, ils fondent à 56°. Il s'agit de l'acide α -coumaranyl-propionique et s'il s'est formé le phénol-alcool ce n'est qu'à l'état de traces.

N'ayant pas réussi à obtenir le propyl-ol-coumaranne à partir de l'acide coumaranyl-propionique, ni celui-ci par oxydation du premier, nous nous sommes efforcé de réaliser la synthèse de la coumaranyl-propylamine. Dans le chapitre précédent, nous avons mentionné nos échecs dans l'hydrolyse de sa phtalamide. Nous nous proposons donc cette fois d'obtenir à partir de l'amine, soit la phtalamide, soit le bromopropylcoumaranne. Rappelons également que la condensation du bromométhylcoumaranne avec le dérivé sodé du cyanacétate d'éthyle, qui pouvait conduire directement à l' α -coumaranyl-propionitrile après saponification et décarboxylation de l'acide cyanacétique



ne nous a donné à la distillation, après ces diverses opérations, aucun produit défini. Il ne nous restait donc qu'à préparer l'amide.

(Propylamide-3)-2 coumaranne
(ou α -coumaranyl-propionamide)



Cette amide peut être obtenue en faisant réagir de l'ammoniac sec sur une solution étherée de chlorure de coumaranyl-propionyle brut. Celui-ci s'obtient par action du chlorure de thionyle sur l'acide correspondant, mais il se forme en outre, des produits accessoires et la purification de l'amide est pénible. Aussi nous avons préféré partir de l'ester.

A 131 g. de coumaranyl-propionate de méthyle on ajoute un excès d'une solution concentrée d'ammoniaque et assez d'alcool pour obtenir un mélange homogène. On abandonne plusieurs jours, il apparaît de beaux cristaux dans le ballon.

On chasse alors l'alcool dans le vide et on essore l'amide à la trompe, on recueille ainsi 63 g. de cristaux.

Le filtrat après concentration est débarrassé de l'acide formé au moyen de CO_2HNa et l'ester inaltéré extrait à l'éther. On récupère ainsi 18 g. d'acide coumaranyl-propionique.

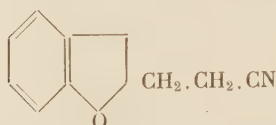
De l'extrait étheré on chasse le solvant. Le liquide résiduel dissous dans l'alcool est saturé par un courant d'ammoniac sec. On recueille ainsi au deuxième jet : 17 g. d'amide.

Au total on a donc obtenu 80 g. d'amide, soit un rendement de 60 à 65 o/o.

L'amide recristallisée deux fois dans l'éthanol et lavée avec un peu d'éther se présente sous forme d'une poudre blanche, constituée par des aiguilles microscopiques. Elle fond à 122° .

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 7,52. Calc. o/o : N, 7,33.

(*Propyl-nitrile-3*)-2 coumaranne
(ou α -coumaranyl-propionitrile)

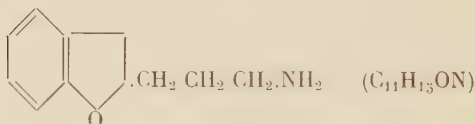


L'amide, mélangée à un excès d'anhydride phosphorique est chauffée à 180°-200° dans un ballon à distiller où l'on maintient un vide de 6 mm. Il distille entre 140°-150° un liquide clair. Rectifié sous 7 mm., il passe à 155°-156° et présente les constantes suivantes :

D_{16}^{22} , 1,109; N_D^{22} , 1,5332. R. M. tr. : 48,41; calc. : 48.60.

Cette dépression est anormale pour un composé coumarannique, l'analyse montre d'ailleurs que le produit n'est pas pur. Mais étant données les pertes qu'entraîne ce genre de réaction, nous avons renoncé à isoler le nitrile pur.

(*Propylamine-3*)-2 coumaranne
(ou α -coumaranyl-propylamine)



La réduction du nitrile en amine par l'alcool et le sodium ne paraissait pas indiquée à cause des produits possibles de rupture du noyau coumarannique comme nous l'avions constaté dans le cas du coumaranyl-propionate de méthyle. Mais dans la littérature on trouve divers exemples de préparation d'amines par hydrogénation des nitriles en présence de nickel de Raney où l'amine primaire est le produit principal ⁽¹⁾.

A 112° sous 45 kg., Chaussin ⁽²⁾ a transformé le méthoxy-

⁽¹⁾ SMITH et ADKINS, *Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938), 660; HILL et ADKINS, *Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938), 1033.

⁽²⁾ C. CHAUSSIN, D. E. S., n° 553. Paris (1934), 21.

acétonitrile en méthoxy-éthylamine mais a constaté en outre la production de produits à points d'ébullition élevés avec dégagement d'ammoniac. Nous avons pu faire des remarques analogues.

15 g. de nitrile ont été agités avec 3 g. de nickel de Raney, en présence d'hydrogène à 130° sous 67 kg. Au bout de 21 minutes l'absorption s'arrête brusquement à 80 o/o environ de la valeur théorique. A l'ouverture de la bombe, on note une forte odeur d'ammoniac tandis qu'on sépare un liquide brunâtre très visqueux, difficile à filtrer sur entonnoir en verre poreux.

Par distillation sous 22 mm., il passe entre 170°-177° avec palier vers 173°, un liquide clair. Le résidu est abondant et ne distille pas encore à 220°. Nous n'avons pu en isoler aucun produit défini.

La fraction 170°-177°, rectifiée sous 6 mm., passée en grande partie à 124°, les queues sentent encore l'ammoniac et cristallisent. Les cristaux purifiés et recristallisés dans le benzène fondent à 122°.

Un dosage d'azote a fourni N o/o : 4,92, cependant que pour l'amine secondaire on aurait N o/o : 4,24. La petite quantité de produit obtenu n'a pas permis d'en poursuivre l'étude.

De la fraction 124°, on extrait l'amine en passant par son chlorhydrate. Le liquide est dissous dans une solution de ClH à 30 o/o et lavé à l'éther. La couche aqueuse est séparée, saturée d'hydroxyde de potassium solide. L'amine qui se sépare est rassemblée à l'éther et séchée sur de la soude fondue.

Par distillation on isole alors l'*α-coumaranyl-propylamine*. C'est un liquide incolore, d'odeur aminée faible et de saveur très amère. Elle bout à 124° sous 6 mm., et à 157° sous 12 mm. 5. Elle se carbonate facilement à l'air.

Ses constantes sont les suivantes :

D_{16}^9 , 1,066₈. N_D^9 , 1,5475. R. M. tr. : 52,65 ; calc. : 52,40.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 7,61 ; calculé o/o : N, 7,91.

Nous en avons préparé les dérivés suivants.

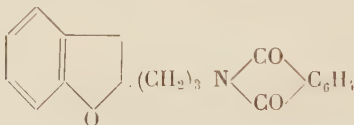
Chlorhydrate. $C_{11}H_{16}ONCl$. — En saturant de gaz chlorhydrique sec l'amine dissoute dans l'éther anhydre, on obtient une bouillie blanche de cristaux. Ceux-ci sont essorés et lavés à l'éther. Ils forment des paillettes blanches fusibles à 145°-146°, très solubles dans l'eau.

Analyse. — Trouvé o/o : N, 6,72 ; Cl, 16,50. Calculé pour $C_{11}H_{15}ON$, ClH : N, 6,55 ; Cl, 16,52.

Picrate. $C_{17}H_{18}O_8N_4$. — On dissout 2,6 d'acide picrique dans de l'alcool chaud, puis on ajoute 2 g. d'amine. Par refroidissement rien ne se sépare. L'addition d'éther de pétrole provoque une précipitation abondante de fines aiguilles. On les recristallise dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole. Les aiguilles jaunes, fines et brillantes ainsi obtenues fondent à 174°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé o/o : N, 13,87 ; calculé o/o N, 13,79.

(*Phtalimido-3 propyl*)-2 coumaranne
(ou α -coumaranyl-propylphtalimide)



Ce composé déjà obtenu par l'action du bromopropylcoumaranne sur la phtalimide potassée ne nous a pas donné l'amine. Ici, nous avons pu réaliser le passage inverse de l'amine à sa phtalimide.

Sachs ⁽¹⁾ a montré que les alcoylphtalimides pouvaient être préparés par condensation des amines avec l'anhydride phtalique et distillation du produit de la réaction.

(¹) SACHS, *Berichte*, 31 (1898), 1228.

On a chauffé à reflux pendant 4 heures, un mélange de 2 g. d'amine avec 1 g. 7 d'anhydride phtalique dans 17 cm³ d'eau et un peu d'alcool pour rendre homogène. On chasse ensuite l'alcool et l'eau en terminant dans le vide. Il reste une huile claire qui, traitée par quelques centimètres cubes d'alcool chaud, puis par quelques gouttes d'éther se prend en masse. Les cristaux sont essorés, lavés à l'éther et recristallisés dans un mélange alcool-éther. On obtient ainsi une poudre blanche, d'aspect amorphe, qui fond à 163°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé 0/0 : N, 6,25.

Ni le point de fusion, ni la teneur en azote ne correspondent à la phtalimide. Cette substance, obtenue en petite quantité, après 14 opérations successives, à partir du phénate d'allyle n'a pas été étudiée. Nous avons pensé que la distillation du produit brut de la condensation précédente, distillation effectivement réalisée dans les expériences de Sachs, pouvait nous conduire à la phtalimide. Ce qui suit confirme cette façon de voir.

La poudre blanche, fusible à 163°, est chauffée au bain de paraffine vers son point de fusion. Elle se ramollit et se boursouffle tandis qu'il se produit une légère condensation sur les parois du tube. L'huile obtenue est traitée à chaud par l'alcool et le noir actif. Par filtration et refroidissement, il se sépare de beaux petits cristaux brillants et durs. Ils fondent à 100° (Maquenne proj.), et mélangés à la phtalimide dérivant du bromopropyl-coumaranne, ils fondent encore à 100°. Il s'agit bien du même composé.

Il en résulte que les composés décrits dans le chapitre précédent et issus de l'o-furfurylphénol et ceux du présent chapitre ont la même structure.

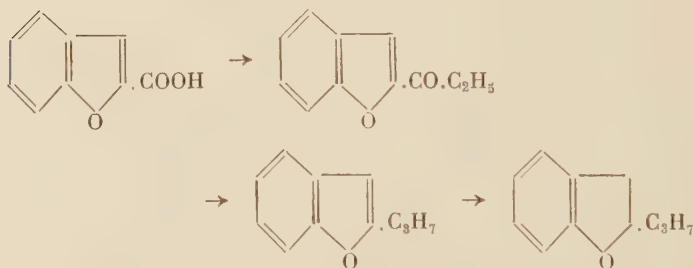
Cependant, les échecs plusieurs fois subis dans la recherche d'un terme commun à ces deux méthodes nous avaient conduit entre temps à établir cette constitution par un autre procédé que nous exposons dans le dernier chapitre.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DU PROPYL- α COUMARANNE A PARTIR DE L'ACIDE COUMARILIQUE

Nous avons réalisé la synthèse du propyl- α coumaranne, déjà obtenu par hydrolyse du bromure de propylcoumaranyl-magnésium, en partant cette fois de l'acide benzofuroïque (ou acide coumarilique). L'identité du composé préparé suivant ces deux méthodes établit la constitution des autres termes de la série que nous avons édifiée, ce sont bien des coumarannes substitués en α .

Le chemin que nous avons suivi peut être ainsi schématisé :



La (propylone-1)-2 benzofuranne a été préparée par deux procédés : *a*) action du chlorure de benzofuroyle sur le bromure d'éthylzinc ; *b*) action du benzofuro-nitrile sur le bromure d'éthylmagnésium.

I. — Matières premières.

Dibrocoumarine. — La coumarine pulvérisée et mise en suspension dans du tétrachlorure de carbone est traitée à

froid par la quantité théorique de brome en solution dans le même solvant. Elle disparaît peu à peu et au bout de quelques heures apparaissent les cristaux de dibromure. Après une nuit de repos, on chasse le solvant. Il reste un produit bien cristallisé à peine jaune.

Acide benzofuroïque. — L'acide est préparé selon les indications détaillées de Fittig et Ebert ⁽¹⁾ par action de la potasse alcoolique en excès (3,5 mol.) sur la coumarine dibromée (1 mol.). Il fond à 193°, Fittig indique comme point de fusion 190°-191°.

Benzofuroate d'éthyle. — Il a été obtenu en chauffant à reflux pendant 6 heures un mélange d'acide coumarilique et d'éthanol en présence d'acide sulfurique. Il bout à 145° sous 9 mm., à 157° sous 11 mm., et forme des aiguilles fusibles à 29°. Le rendement est de 75 à 80 o/o.

Hantzsch ⁽²⁾ signale que ce composé fond à 27°; Tadeus et Reichstein ⁽³⁾ à 29°-30°.

Benzofuramide. — Elle est préparée suivant les données de Stoermer ⁽⁴⁾ avec un rendement presque quantitatif par action sur l'ester précédent d'une solution concentrée d'ammoniaque. Recristallisée dans l'alcool, elle fond à 159°.

Benzofuronitrile. — Par déshydratation de l'amide au moyen d'anhydride phosphorique ⁽⁴⁾, on obtient le nitrile avec un rendement de 75 o/o. Il bout à 121° sous 9 mm., et fond à 36°.

Chlorure de benzofuroyle. — Il a été préparé par Stoermer ⁽⁴⁾ par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide et par Tadeus et Reichstein au moyen du chlorure de thionyle. Nous avons utilisé cette dernière méthode. Le chlorure distille vers 148° sous 13 mm., et fond à 52°. Le rendement a été de 80 o/o.

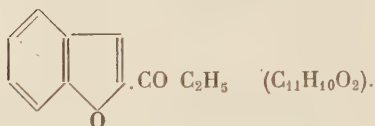
⁽¹⁾ FITTIG et EBERT, *Ann. der Chem.*, 216 (1882), 162.

⁽²⁾ HANTZCH, *Berichte*, 19 (1886), 2400.

⁽³⁾ TADEUS et REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 13 (1930), 1275.

⁽⁴⁾ STOERMER, *Berichte*, 34 (1901), 773.

(Propyl-one-1)-2 benzofuranne
(ou coumaryl-éthylcétone)



**A. — PRÉPARATION PAR ACTION DU CHLORURE DE BENZOFUROYLE
 SUR LE BROMURE D'ÉTHYLZINC.**

On commence par préparer le bromure d'éthylmagnésium au moyen de 8 g. 16 de magnésium et 37 g. de bromure d'éthyle, tandis que l'on dissout 46 g. de chlorure de zinc, fraîchement fondu et pulvérisé dans 50 g. d'éther anhydre.

Le ballon étant refroidi dans la glace, on ajoute lentement, surtout au début, cette solution au magnésien, en évitant soigneusement toute rentrée d'humidité. On achève ensuite la double décomposition par chauffage au bain-marie.

On y verse alors 130 g. de toluène sec, après quoi on chasse l'éther à 25° dans le vide jusqu'à commencement de départ du toluène. Après refroidissement, on laisse tomber goutte à goutte dans le mélange et en agitant une solution de 50 g. de chlorure d'acide dans 100 g. de toluène. La réaction n'est pas bien vive. On termine en chauffant pendant 30 minutes au bain-marie.

On décompose à la manière habituelle par de l'eau glacée, légèrement acide. La couche toluénique est lavée successivement par une solution de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, de CO_3Na_2 , de SO_4H_2 dilué et finalement par de l'eau. Elle est séchée sur SO_4Na_2 , puis distillée.

Après deux rectifications, on recueille à 142°-146° 39 g. d'un liquide clair. Pour avoir la cétone pure, on chauffe à reflux pendant 1 heure ce liquide avec une solution d'hydroxyde

de potassium. Il se forme un abondant précipité que l'on essore et lave plusieurs fois à l'éther.

La solution étherée, séchée, est distillée. Elle fournit à 142°, sous 10 mm., 11 g. 5 de cétone qui cristallise dans le récepteur. Le rendement est seulement de 24 o/o.

Le précipité isolé est du benzofuroate de potassium. On le dissout dans l'eau chaude et libère l'acide par addition de ClH concentré. On isole ainsi 26 g. d'acide coumarilique.

B. — PRÉPARATION PAR ACTION DU BENZOFURONITRILE SUR LE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM

On a pris l'organomagnésien en large excès par rapport au nitrile. On prépare le magnésien à l'aide de 24 g. de magnésium et 109 g. de bromure d'éthyle. On y laisse tomber une solution étherée de 71 g. de nitrile de façon que l'éther bouille doucement. Il se sépare un précipité granuleux blanc de la solution étherée jaune paille. On achève la réaction par chauffage de 2 à 3 heures. Après refroidissement, on décompose le complexe magnésien à l'eau glacée, puis par ClH dilué de manière à avoir deux couches claires.

La couche étherée séchée sur SO_4Na_2 sent fortement l'ammoniac. Distillée, elle fournit la cétone avec un rendement de 40 o/o tandis qu'il reste un résidu important formé par la cétimine et ses produits de condensation, comme le montre leur hydrolyse. En conséquence, le traitement suivant a été appliqué par la suite. La couche supérieure débarrassée de l'éther est hydrolysée par chauffage à reflux pendant 2 heures avec un égal volume d'une solution d'acide chlorhydrique à 30 o/o. L'huile obtenue est décantée, diluée par de l'éther et séchée. Par distillation on recueille ainsi à 145°-146° sous 11 mm., la cétone avec un rendement de 80 o/o.

La (*propylone-1*)-2 benzofuranne bout à 142° sous 10 mm. et fond à 51°5 Elle possède une légère odeur de citron et

cristallise en aiguilles. Les cristaux sont solubles dans l'éther, le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole, plus solubles à chaud qu'à froid dans l'éthanol.

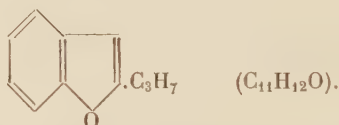
Analyse. — Trouvé o/o : H, 5,85; C, 75,62. Calculé pour $C_{11}H_{10}O_2$: H, 5,74; C, 75,85.

Semicarbazone. $C_{12}H_{13}O_2N_3$. — Préparée par la méthode habituelle, après deux cristallisations dans l'alcool méthylique, elle constitue des aiguilles blanches soyeuses, fondant à 201°. Tr. o/o : N, 18,09, au lieu de 18,18.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone. $C_{17}H_{14}O_5N_4$. — Recristallisée dans le benzène, elle se présente en belles aiguilles feu-trées, brillantes, de couleur rouge orangé, fusibles à 206°.

Trouvé o/o : N, 15,76; calculé o/o : N, 15,81.

Propyl-2 benzofuranne (ou propyl- α coumarone)



Ce composé s'obtient en décomposant l'hydrazone de la coumaryl-éthyl-cétone par la potasse en poudre suivant la réaction de Kijner ⁽¹⁾.

L'hydrazone est préparée en chauffant à reflux pendant 9 heures un mélange de 66 g. de cétone et 100 g. d'hydrate d'hydrazine à 50 o/o dans l'alcool méthylique. On chasse l'alcool en terminant dans le vide. L'huile résiduelle est diluée dans l'éther et séchée sur du carbonate de potassium.

On chasse l'éther et on ajoute au liquide épais, jaune clair obtenu 10 g. de potasse en poudre. On chauffe doucement à flamme nue de manière que le dégagement d'azote soit régulier et pas trop rapide car la réaction a tendance à s'emballer. Quand il ne s'échappe plus de gaz, on crée le vide dans

(¹) KIJNER et BIELOFF, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 43 (1911), 577.

l'appareil et distille. Presque tout le liquide passe à 108°-110° sous 13 mm. avec des traces d'eau en tête. Le distillat est saturé de CO_3K_2 et extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du chlorure de calcium et distillée. On recueille ainsi 48 g. 5 de propyl-coumarone, soit un rendement de 80 o/o.

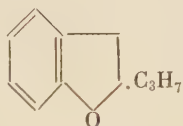
Le propyl-2 benzofuranne est un liquide clair, mobile, d'odeur agréable. Il bout à 107°-108° sous 12 mm. 5.

$\text{D}_{16}^{10,5}$, 1,0195; $\text{N}_D^{10,5}$, 1,5476; R. M. tr. : 49,76; calc. : 48,38.

exaltation due à la conjugaison des doubles liaisons des noyaux.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 7,60; C, 82,02. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$: H, 7,50; C, 82,50.

Propyl-2 coumaranne
(ou propyl-2dihydro 2-3 benzofuranne)



La facilité avec laquelle le nickel de Raney permet d'hydrogéner le noyau furannique nous a fait prendre ce catalyseur pour passer de la propylcoumarone au propylcoumaranne. L'expérience nous a montré que cette fois la fixation d'hydrogène est plus difficile, comme en général dans les molécules possédant une double liaison tertiaire ⁽¹⁾. Cependant pour une valeur convenable de la température (130°-140°) l'hydrogénation se fait d'une façon régulière et à vitesse sensiblement constante. Ce dernier résultat, indice d'une absorption rapide de l'hydrogène par le groupe récepteur serait dû à l'activation de la double liaison par celles du noyau benzénique. G. Dupont ⁽¹⁾ a constaté en

⁽¹⁾ G. DUPONT, *Bull. Soc. Chim.* [5], 3 (1936), 1026.

effet, que l'hydrogénation de l'alcool cinnamique, à la pression et à la température ordinaires se fait à vitesse presque constante.

Essai I. — Pression à froid 80 kg., à chaud 90 kg.; température 110°. Une agitation de 30 minutes n'a provoqué aucune fixation d'hydrogène.

Essai II. — Pression à froid 77 kg., à chaud 97 kg.; température 135°. On a agité 16 g. de propylcoumarone avec 3 à 4 g. de catalyseur. Au bout de 46 minutes, le volume d'hydrogène fixé est de 2 l. 2 (théorie 2 l. 24). La vitesse d'hydrogénation est sensiblement constante et égale à 52 cm³ par minute.

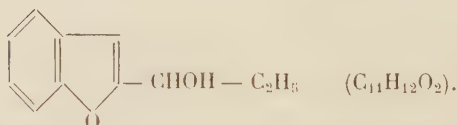
Les produits d'hydrogénation, débarrassés par filtration du nickel, sont distillés. On recueille à 110°-114° sous 14 mm. 10 g. de propylcoumaranne.

La fraction 110°-114°, conservée quelques jours sur l'alliage sodium-potassium et soigneusement rectifiée fournit le propyl-2 coumaranne attendu. Il bout à 107° sous 10 mm., à 112° sous 14 mm. Les constantes obtenues :

$$D_{46}^{14}, 0,996; N_D^{14}, 1,5195.$$

sont sensiblement celles que nous avons déjà indiquées pour ce composé.

(Propyl-ol-1)-2 benzofuranne
(ou coumaryl-éthyl-carbinol)



Cet essai a été effectué moins pour obtenir le carbinol que pour voir l'influence exercée sur l'hydrogénation de la double liaison du noyau hétérocyclique par la présence d'un groupement carbonyle placé en α . On obtiendrait sans

doute plus aisément l'alcool en platinant légèrement le nickel et en effectuant l'hydrogénation en présence d'hydroxyde de sodium comme l'ont indiqué Delépine et Horeau ⁽¹⁾.

Les résultats obtenus montrent que le groupe CO est d'abord atteint et que la vitesse d'absorption de l'hydrogène décroît vite pour devenir nulle peu après la fixation d'une molécule. Ceci semble indiquer que le noyau coumaronique n'est atteint que faiblement et ceci grâce, sans doute, à la fonction alcool placée en α qui l'on sait facilite l'hydrogénation du noyau furannique ⁽²⁾.

Voici un de nos essais :

10 g. de coumaryl-éthyl-cétone dissous dans 30 cm³ d'alcool absolu ont été agités avec 3 g. de nickel de Raney dans une atmosphère d'hydrogène à 130° sous 79 kg.

Temps (minutes). .	1,5	11	25	100
Volume fixé (litres) .	0,3	0,8	1,3	1,6

Le volume théorique à fixer pour l'alcool saturé est de 2 l. 57. Après filtration et deux rectifications, on isole le (propyl-ol-1)-2 benzofuranne. C'est un liquide incolore, visqueux. Il bout à 149° sous 12 mm.

D₁₆¹⁴, 1,116; N_D¹⁴, 1,5598. R. M. tr. : 50,98; calc. : 49,90.

Analyse. — Trouvé o/o : H, 7,01; C, 74,71. Calculé pour C₁₁H₁₂O₂ : H, 6,81; C, 75,00.

Cet alcool fournit difficilement une phényluréthane. A l'ouverture du tube scellé on note un départ gazeux. Après plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole on a isolé surtout de la diphenylurée et quelques rares cristaux fusibles vers 145°.

Nous donnons ci-après les diagrammes d'hydrogénation des deux composés benzofuranniques dont il vient d'être question.

⁽¹⁾ DELÉPINE et HOREAU, *Bull. Soc. Chim.* [5], 4 (1937), 31.

⁽²⁾ R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1936), 1507; 4 (1937), 846.

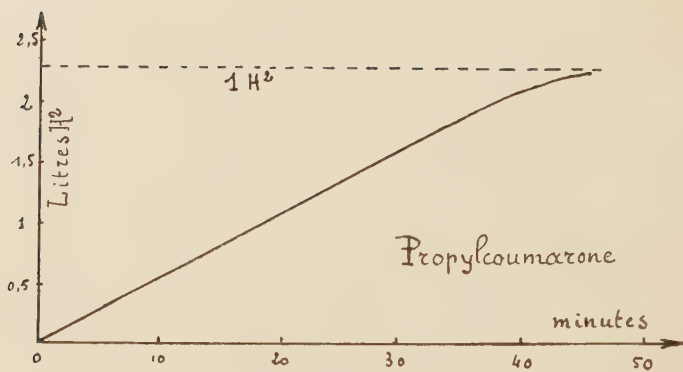


Fig. 2.

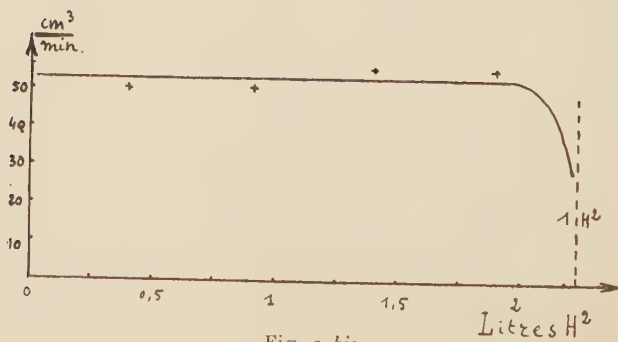


Fig. 2 bis.

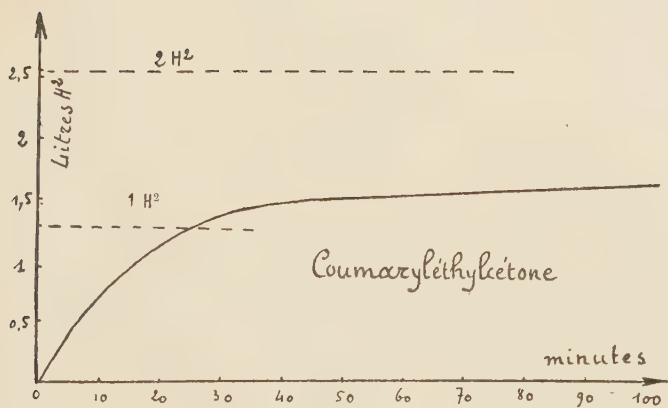


Fig. 3.

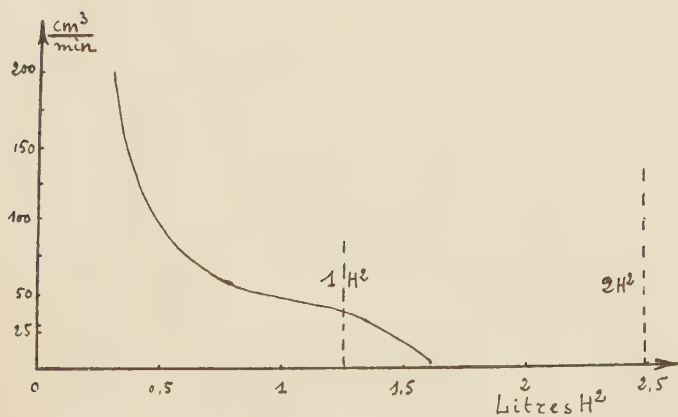


Fig. 3 bis.

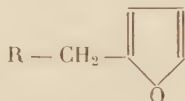
CONCLUSION

Les résultats essentiels du présent travail peuvent être ainsi résumés :

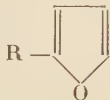
1° Les éthers furfuryliques de phénols s'obtiennent avec des rendements satisfaisants, par action d'une solution étherée de bromure de furfuryle sur les phénates alcalins en milieu alcoolique. La réaction principale est toujours accompagnée de réactions secondaires avec formation de l'*o*-furfurylphénol isomère de l'éther oxyde ainsi que de son éther furfurylique. Toutefois dans le cas de l'éther furfurylique du dinitro-2-4 phénol, il est plus avantageux de condenser directement le chloro-1 dinitro-2-4 benzène avec le furylcarbinol, en présence d'hydroxyde de sodium. Par contre, l'*o*-chloronitrobenzène réagit sur le furfurylate de sodium sans donner d'éther oxyde, l'alcool furfurylique étant oxydé en acide pyromucique.

2° Les éthers furfuryliques de phénols, contrairement à ceux des alcools, sont facilement scindés en phénols et méthyl-2 furanne par l'alcool et le sodium. Cette hydrogénolyse constitue un mode intéressant de préparation du sylvane.

3° Les éthers furfuryliques de phénols sont également scindés par l'action des organomagnésiens mixtes avec libération du phénol tandis que les radicaux alcoyle et furfuryle se soudent pour donner des alcoylfurylméthanés :



Dans cette réaction on observe, en outre, un réarrangement partiel de l'éther furfurylique en *o*-furfurylphénol, par suite semble-t-il de l'introduction du groupe MgX en ortho. A partir des furfuroxybenzènes, il est donc possible d'obtenir la série complète des alcoyl- α furannes :



Ainsi la furfurylation pourra être utilisée pour bloquer l'hydroxyle de certains phénols renfermant des groupements sensibles aux réactifs acides (furfuryle) ou facilement atteints par les hydracides (allyle, tétrahydrofurfuryle) et qui ne peuvent être « saponifiés » par les méthodes usuelles (action des hydracides, du chlorure d'aluminium...); la fonction phénolique de tels composés pouvant être ensuite libérée par l'une ou l'autre des réactions précédentes.

4° La mobilité du radical furométhyle permet encore le réarrangement thermique des éthers furfuryliques de phénols en furfurylphénols. La transposition, plus aisée que celle des éthers benzyliques, est par contre plus difficile que celle des éthers allyliques et ne se produit que vers 230°. Cependant la décomposition notable des phénols engendrés fait que la réaction ne peut pas constituer un mode pratique de synthèse de ces composés.

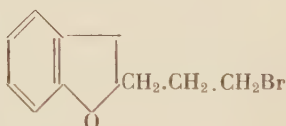
5° Les méthodes classiques d'alcoylation des phénols dans le noyau (condensation avec les alcools ou leurs halogénures) ne peuvent convenir à la préparation des furfurylphénols. Ceux-ci sont obtenus, par contre, avec des rendements assez satisfaisants en faisant réagir le bromure de furfuryle brut sur les phénates alcalins, en suspension dans le toluène. Le radical furfuryle se place en position ortho par rapport à l'hydroxyle.

Ces phénols sont sensibles à l'action des acides et à celle de la chaleur.

6° Un mode plus général de furfurylation du noyau benzénique, permettant d'introduire le radical furométhyle dans toute position, consiste à condenser le furfural avec le bromure d'arylmagnésium correspondant, puis à réduire au moyen d'alcool et de sodium le carbinol obtenu. Appliqué aux *o*- et *p*-bromoanisoles cette méthode fournit les éthers méthyliques des *o*- et *p*-furfurylphénols. Il convient cependant que l'organomagnésien de départ soit assez facilement accessible.

7° Le noyau furannique des composés précédents est rapidement hydrogéné à chaud et sous pression, en présence de nickel de Raney sans réaction accessoire. On obtient ainsi avec de bons rendements les dérivés tétrahydrofuranniques qui par ouverture de l'hétérocycle se prêtent à de nombreuses synthèses.

En particulier, l'éther méthylique de l'*o*-tétrahydrofurfurylphénol, traité par l'acide bromhydrique, conduit au (bromo-3 propyl)- α coumaranne :



dont l'atome de brome, suffisamment éloigné de la liaison oxydique, présente des réactions normales (action du magnésium, CNK, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{Ag}$, etc.).

Cette technique est, sans doute, susceptible d'être étendue à d'autres phénols *o*-furfurylés.

8° La condensation du bromométhyl- α coumaranne avec le malonate d'éthyle monosodé fournit le (propyloïque-3)- α coumaranne à partir duquel on peut compléter la série du propyl- α coumaranne.

Du point de vue pratique la première méthode, utilisant l'*o*-furfurylphénol, est à recommander pour la préparation du (propyl-ol-3)-coumaranne; la deuxième, à partir de

l'*o*-allylphénol, est au contraire plus avantageuse pour l'obtention de l'acide coumaranyl-propionique.

9° Il a été établi que les corps préparés par les deux précédentes techniques ont même structure (synthèse d'un dérivé commun) et que cette constitution est celle de coumarannes substitués en α , par l'introduction du radical propyle en α dans le benzofuranne et réduction de celui-ci en dihydrobenzofuranne.

L'hydrogénation, en présence de nickel de Raney, des benzofurannes en coumarannes exige un seuil de température plus élevé que celle des furannes ; il en résulte que la saturation des chaînes latérales dans de tels dérivés pourra se faire aisément sans atteindre les deux noyaux.

10° Voici la liste des corps nouveaux qui ont été préparés :

ETHERS FURFURYLIQUES DE PHÉNOLS

Furfuroxybenzène ($C_{11}H_{10}O_2$).
 Furfuroxy-1 méthyl-2 benzène ($C_{12}H_{12}O_2$).
 Furfuroxy-1 méthoxy-2 benzène ($C_{12}H_{12}O_3$).
 Furfuroxy-1 méthyl-4 benzène ($C_{12}H_{12}O_2$).
 Furfuroxy-1 *t*-butyl-4 benzène ($C_{15}H_{18}O_2$).
 Furfuroxy-1 chloro-4 benzène ($C_{11}H_9O_2Cl$).
 Furfuroxy-1 nitro-4 benzène ($C_{11}H_9O_4N$).
 Furfuroxy-1 dinitro-2-4 benzène ($C_{11}H_8O_6N_2$).

FURFURYLPHÉNOLS ET DÉRIVÉS

Hydroxy-1 furfuryl-2 benzène ($C_{11}H_{10}O_2$).
 Phényluréthane du précédent ($C_{18}H_{15}O_3N$).
 Acide (furfuryl-2 phénoxy)-acétique ($C_{13}H_{12}O_4$).
 Méthoxy-1 furfuryl-2 benzène ($C_{12}H_{12}O_2$).
 Furfuroxy-1 furfuryl-2 benzène ($C_{16}H_{14}O_3$).
 Méthoxy-1 furfuryl-4 benzène ($C_{12}H_{12}O_2$).
 Acide (furfuryl-4 phénoxy)-acétique ($C_{13}H_{12}O_4$).
 Hydroxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène ($C_{12}H_{12}O_2$).
 Méthoxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène ($C_{13}H_{14}O_2$).
 Furfuroxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène ($C_{17}H_{16}O_3$).

Acide (furfuryl-2 méthyl-4 phénoxy)-acétique ($C_{14}H_{14}O_4$).
 Hydroxy-1 difurfuryl-2-6 benzène ($C_{16}H_{14}O_3$).
 Phényluréthane du précédent ($C_{23}H_{19}O_4N$).
 Méthoxy-1 difurfuryl-2-6 benzène ($C_{17}H_{16}O_3$).
 Phényluréthane de l'hydroxy-1 furfuryl-4 benzène ($C_{18}H_{15}O_3N$).

DÉRIVÉS TÉTRAHYDROFURANNIQUES

Tétrahydrofurfuroxybenzène ($C_{11}H_{14}O_2$).
 Hydroxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène ($C_{11}H_{14}O_2$).
 Méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène ($C_{12}H_{16}O_2$).
 Méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-4 benzène ($C_{12}H_{16}O_2$).

DÉRIVÉS α -COUMARANNIQUES

(Bromo-3 propyl-2 coumaranne ($C_{11}H_{13}OBr$).
 Propyl-2 coumaranne ($C_{11}H_{14}O$).
 (Méthoxy-3 propyl)-2 coumaranne ($C_{12}H_{16}O_2$).
 (Éthoxy-3 propyl)-2 coumaranne ($C_{13}H_{18}O_2$).
 Acétate de propyl-2 coumaranne ($C_{13}H_{18}O_3$).
 Phényluréthane du (propyl-ol 3)-2 coumaranne ($C_{18}H_{19}O_3N$).
 (Cyano-3 propyl)-2 coumaranne ($C_{12}H_{13}ON$).
 (Carboxy-3 propyl)-2 coumaranne ($C_{12}H_{14}O_3$).
 (Carbonamide-3 propyl)-2 coumaranne ($C_{12}H_{15}O_2N$).
 (Phtalimido-3 propyl)-2 coumaranne ($C_{19}H_{17}O_3N$).
 (Propyldioïque méthyl-1)-2 coumaranne ($C_{12}H_{12}O_5$).
 (Propyloïque-3)-2 coumaranne ($C_{11}H_{12}O_3$).
 Ether méthylique du précédent ($C_{12}H_{14}O_3$).
 (Propylamide-3)-2 coumaranne ($C_{14}H_{13}O_2N$).
 (Propylamine-3)-2 coumaranne ($C_{11}H_{15}ON$).
 Chlorhydrate et picrate du précédent.

DÉRIVÉS α -COUMARONIQUES

(Propylone-1)-2 benzofuranne ($C_{11}H_{10}O_2$).
 Semicarbazone du précédent ($C_{12}H_{13}O_2N_3$).
 Dinitro-2-4 phénylhydrazone du précédent ($C_{17}H_{14}O_5N_4$).
 Propyl-2 benzofuranne ($C_{11}H_{12}O$).
 (Propylol-1)-2 benzofuranne ($C_{11}H_{12}O_2$).

DIVERS

Amyl-2 furanne ($C_9H_{14}O$).

Chloromercuri-5 amyl-2 furanne ($C_9H_{13}OHgCl$).

Phényl-5 pentane diol-1-4 ($C_{11}H_{16}O_2$).

Diphényluréthane du précédent ($C_{23}H_{26}O_4N_2$).

En outre, on a indiqué de nouvelles méthodes de préparation pour le

Méthoxyméthyl-2 furanne

et le

Bromométhyl-2 benzofuranne.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Constantes diélectriques et moments polaires.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 Mai 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

